

VESIHALLITUKSEN MONISTESARJA

1982:114

VALKAISUJÄTEVESIEN SISÄLTÄMISTÄ
HAITALLISISTA AINEISTA JA NIIDEN
VAIKUTUKSISTA VESISTÖSSÄ

Pirjo Michelsson

VESIHALLITUKSEN MONISTESARJA

1982:114

VALKAISUJÄTEVESIEN SISÄLTÄMISTÄ
HAITALLISISTA AINEISTA JA NIIDEN
VAIKUTUKSISTA VESISTÖSSÄ

Pirjo Michelsson

Vesihallitus
Helsinki 1982

VESIHALLITUKSEN
KIRJASTO

S I S Ä L L Y S

	sivu
1 JOHDANTO	5
2 VALKAISUJÄTEVESISTÄ	5
2.1 Valkaisujätevesien myrkyllisyydestä	5
2.2 Valkaisujätevesien mutageenisuudesta	7
2.3 Kloori- ja alkalivaiheen jätevesistä	9
2.4 Havu- ja lehtipuusellun valkaisujätevesistä	11
2.5 Sulfiittisellun valkaisujätevesistä	12
3 KLOORIFENOLIT	12
3.1 Pentakloorifenoli (PCP)	14
3.2 Tetrakloorifenoli	18
3.3 Trikloorifenoli	22
3.4 Dikloorifenoli	27
4 KLOORIGUAJAKOLIT	30
4.1 Tetraklooriguajakoli	31
4.2 Triklooriguajakoli	36
4.3 Diklooriguajakoli	40
5 KLOORIKATEKOLIT	41
5.1 Tetrakloorikatekoli	42
5.2 Trikloorikatekoli	44
5.3 Dikloorikatekoli	45
6 MUITA KLOORATTUJA FENOLIJOHDOKSIA	46
6.1 Klooratut 2,6-dimetoksifenolit	47
6.2 Kloorisyringyylialdehydit	49
6.3 Kloorivanilliinit	49
6.4 Klooratut trihydroksibentseenit	49
7 HARTSIHAPOT	50
7.1 Dehydroabietiinihappo	50
7.2 Mono- ja diklooridehydroabietiinihappo	53
7.3 Abietiini-, pimaari- ja isopimaarihappo	54
8 RASVAHAPOT	55
8.1 9,10-epoksisteariinihappo	55
8.2 9,10-diklooristeariinihappo	55
8.3 Öljyhappo	55
8.4 Tyydyttyneet rasvahapot	55
9 NEUTRAALIAINEET	58
9.1 Symeenit	59
9.2 Kalameneenit	59
9.3 Kloroformi	59
9.4 Hiilitetrakloridi	60
9.5 Metanoli	60
9.6 Klooriasetonit	61
9.7 Muita kloorautuneita neutraaliaineita	61
9.8 Kloori	61
KIRJALLISUUS	62

1 JOHDANTO

Tässä kirjallisuusselvityksessä tarkastellaan julkaistujen tutkimusten perusteella valkaisu-jätevesissä esiintyviä aineita, niiden pitoisuuksia tehdasjätevesissä ja jätevesiä vastaanottavissa vesistöissä, aineiden myrkyllisyyttä, bioakkumuloitumista, mutageenisuutta sekä hajoamista vesiekosysteemeissä ynnä muita aineiden ominaisuuksia.

Sellun kloorivalkaisussa muodostuu jäännösligniinistä ja uuteaineista valkaisu-kemikaalien vaikutuksesta erilaisia aineita, jotka joutuvat jätevesien mukana vesistöihin. Useat tutkijat ovat analysoineet näitä aineita, joista ainakin osa on elämälle haitallisia. Toksisuus- ja mutageenisuuskokeiden perusteella vaikuttaa siltä, että kaikkia valkaisu-jätevesien sisältämiä haitallisia aineita ei ole kuitenkaan löydetty (esim. Holmbom & Lehtinen 1981). Lisäksi eri tutkimuksissa saadut aineiden kvantitatiiviset analyysitulokset poikkeavat ihmeteltävän paljon toisistaan. Tähän voi olla syynä esim. nuori analyysitekniikka, tutkimuksissa käytetyt erilaiset menetelmät tai yksinkertaisesti tutkittujen jätevesien erilainen koostumus.

Valkaisu-jätevesien sisältämien aineiden vaikutukset vesiekosysteemille, varsinkin krooninen myrkyllisyys ja yhteisvaikutukset, ovat vielä suurelta osin tutkimatta. Parhaiten tunnetaan kloorifenoleiden vaikutuksia, mutta esim. neutraaliaineisiin kuuluvien symeenien ja kalameneenien biologisia vaikutuksia ei tunneta lainkaan (Eklund et al. 1978).

R. Hakulisen laskelmien mukaan Suomen massa- ja paperiteollisuuden vesistöihin päästämä orgaanisen kloorin kokonaismäärä nousee 20 000 tn/vuosi ja kloorattujen orgaanisten yhdisteiden kokonaismäärä 80 000 tn/vuosi, josta 200-300 tonnia on kloorattuja fenoliyhdisteitä, 5000 tonnia trihalometaaneja ja loput tuntemattomia lähinnä suurimolekyyllisiä yhdisteitä (Enckell-Sarkola 1981).

2 VALKAISUJÄTEVESISTÄ

2.1 VALKAISUJÄTEVESIEN MYRKYLLISYYDESTÄ

Valkaisu-jätevesien myrkyllisyydestä on tehty lukuisia tutkimuksia etupäässä kaloilla, mutta myös muilla organismeilla. Kloorausvaiheen jätevedet ovat osoittautuneet myrkyllisemmiksi kuin alkalivaiheen jätevedet. Samoin havupuusellun valkaisun jätevedet ovat huomattavasti myrkyllisempiä kuin lehtipuusellun (Holmbom & Lehtinen 1980, Voss et al. 1981a ja 1981b).

Myrkyllisyys ilmaistaan usein LC 50-arvona. 96 h LC 50 tarkoittaa konsentraatiota (mg/l tai % vol/vol), jossa 50 % koeorganismeista kuolee 96 tunnin kuluessa. Koska eri aineiden LC 50-arvoja ei voida laskea yhteen aineseksen kokonaismyrkyllisyyden selville saamiseksi, on otettu käyttöön TU-arvo, toksisuus yksikkö (toxic unit):

$$TU = \frac{\text{jätevedessä olevan yksittäisen aineen konsentraatio}}{\text{saman aineen LC 50-arvo}}$$

Jätevedessä olevien eri yhdisteiden TU-arvoja voidaan laskea yhteen ja täten kuvata jäteveden kokonaismyrkyllisyyttä. Kuitenkin, jos yhdisteillä on yhteisvaikutuksia eli ne lisäävät tai vähentävät toistensa myrkyvaikutusta, ei TU-arvoja voida yksinkertaisesti laskea yhteen. Wongin ym. (1978) mukaan valkaisu-jätevesien sisältämien yhdisteiden TU-arvoja voidaan pitää additiivisina.

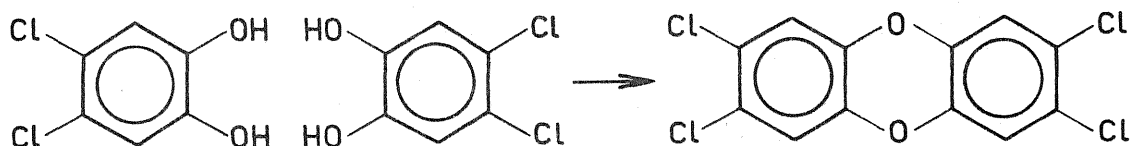
Keskenään vertailukelpoisia ovat eri valkaisu-jätevesien TEF-arvot (toxic emission factor), jotka ilmaisevat myrkkypäästön sellutonnin kohti.

$$\text{TEF} = \text{TU} \cdot \frac{Q}{P} \cdot \frac{(\text{m}^3)}{(\text{t})},$$

missä Q = syntyvä jätevesimäärä tietyssä ajassa
ja P = sellun tuotto samassa ajassa.

Toksisuuskokein on osoitettu, että valkaisu-jätevesien akuutin myrkyllisyyden aiheuttavat yhdisteet ovat pienimolekyyllisiä (Salkinoja-Salonen et al. 1980). Tällaisia yhdisteitä ovat mm. kloorifenolit, -guajakolit ja -katekolit sekä rasva- ja hartsihapot ynnä erilaiset neutraaliaineet. Kuitenkaan valkaisu-jätevesien kokonaismyrkyllisyyttä ei voida selittää yksinomaan näiden tunnettujen yhdisteiden avulla.

Tiedetään, että erittäin myrkyllisiä polykloorattuja dibentso-p-dioksiineja saattaa muodostua eräiden kloorifenoleiden kemiallisessa synteesissä. Sandermann (1974) arvelee, että myös ligniinin kloorautuneet hajoamistuotteet voisivat muodostaa näitä vaarallisia dioksiineja. Esim. 4,5-dikloorikatekoli voisi muodostaa tetraklooridibentsodioksiinia:



Stoner ja Livingston (1978) tutkivat valkaisu-jätevesien subletaalivaikutuksia nuorelle Lagodon rhomboides-kalalla. Pitkäaikainen koe suoritettiin 0,01, 0,10 ja 1,00 prosenttisilla neutraloiduilla valkaisu-jätevesillä. Vaikutukset kalalle voitiin jakaa kolmeen pääalueeseen: 1. kiihtynyt hengitysnopeus, 2. heikentynyt ravinnon hyväksikäyttö elimistössä ja 3. muutoksia ruumiin biokemiallisessa koostumuksessa. Vaikutukset olivat selviä 1 prosenttisessa jätevedessä, mutta 0,01 prosenttisessa ei havaittu eroa kontrolliryhmään.

Oncorhynchus-lajeilla on eri tutkimuksissa havaittu muutoksia kasvunopeudessa, aineenvaihdunnassa ja veressä neutraloidussa valkaisu-jätevedessä altistettaessa (Davis 1973 ja 1976, Davis & Mason 1973, Webb & Brett 1972, McLeay 1975, McLeay & Brown 1974 ja 1970, ym.). On huomattava, että silloin kun tutkimus on tehty neutraloidulla jätevedellä, osa myrkkyyvaikutuksesta on eliminoitunut.

Seppovaara (1973) testasi laimennettujen valkaisu-jätevesien vaikutuksia kirjolohella (*Salmo gairdneri*) ja ruutanalla (*Carassius carassius*). Pitkäaikainen kontaminaatio aiheutti terveyden häiriöitä, jotka ilmenivät poikkeavana käytöksenä, veriarvojen heikkenemisenä ja sisäelinten vaurioina. Varsinaisen ongelman muodostivat kloorausvaiheen jätevedet, jotka tappoivat kirjolohet konsentraatiossa 1:150, kun aktiivisen kloorin pitoisuus oli 0,5 mg/l.

Valkaisun jätevedet on havaittu myrkyllisiksi myös kasviplanktonille (Rainville et al. 1975, Eloranta 1976). Kokonaisvalkaisuvesi heikensi levien kasvua ja tuottoa. Jäteveden väristä johtuva valon tunkeutumisen heikkeneminen ja myrkylliset yhdisteet aiheuttivat levätuotannon pienemisen. Valkaisu-jäteveden myrkyllisyys laski levätuotantoa 20-30 %, vaik-

ka jätevesi oli 50-kertaisesti laimennettu (Soniassy et al. 1977). Valkaisujäteveden väri aiheutuu suurimolekyylisestä klooriligniinistä (Salkinoja-Salonen et al. 1980).

Syntyvien kloorattujen fenolien määrää valkaisujätevedessä (C+E-vaihe) ja siten jäteveden myrkyllisyyttä voidaan alentaa suorittamalla klooraus korkeammassa pH:ssa kuin yleensä tehdään. Valitettavasti tämä menettely alentaa samalla sellun viskositeettia.

Kloorattujen fenolien määrä alenee myös mitä enemmän Cl_2 :sta on korvattu ClO_2 :lla. Kun käytetään 100 prosenttisesti ClO_2 , ei synny käytännöllisesti katsoen lainkaan kloorattuja fenoleita. Kloorattujen fenolien määrä riippuu käytetystä Cl_2 määrästä eikä ClO_2 osuudella ole siihen vaikutusta. Tämä osoittaa, että ClO_2 :lla on tuskin hajoittavaa vaikutusta syntyviin kloorautumistuotteisiin (Voss et al. 1981a ja 1981b).

Happivalkaisu, jota seuraa konventionaalinen klooraus- ja alkalikäsittely, ei näytä vähentävän jätevesien myrkyllisyyttä merkittävästi (Wong et al. 1978).

2.2 VALKAISUJÄTEVESIEN MUTAGEENISUUDESTA

Viime vuosina on voitu osoittaa sellutehtaiden jätevesien sisältävän mutageenisia yhdisteitä (Ander et al. 1977, Eriksson et al. 1979, Rapson et al. 1980, Lee et al. 1981). Mutageenisiksi ovat osoittautuneet nimenomaan kloorausvaiheen jätevedet käytännöllisesti katsoen kaikissa sellutehtaissa. Sulfiittisellutehtaan alkalivaiheen jätevesi on todettu lievästi mutageeniseksi ainoastaan yhdessä tutkimuksessa (Lee et al. 1981). Yleensä muiden valkaisu vaiheiden kuin C-vaiheen jätevedet eivät ole mutageenisia normaaleissa prosessikonsentraatioissaan (Eriksson et al. 1979, Nazar & Rapson 1980).

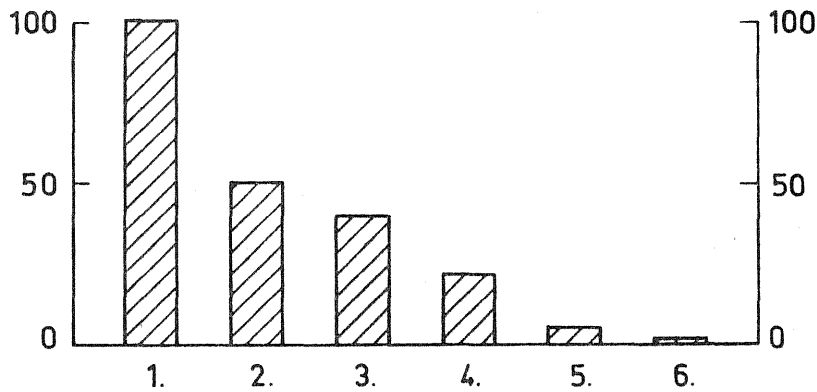
Mutageenisimpia C-vaiheen jätevesistä ovat havupuita käyttävien sulfaattisellutehtaiden jätevedet. Lehtipuuta käyttävien sulfiittisellutehtaiden C-vaiheen jätevedet ovat vain lievästi mutageenisia. Eri tyyppisten valkaisujätevesien mutageenisuus vähenevässä järjestyksessä on

1. C-vaihe havupuun sulfaattisellu
2. C/D-vaihe hapella esivalkaistu havupuun sulfaattisellu
3. C-vaihe lehtipuun sulfaattisellu
4. C-vaihe havupuun sulfiittisellu
5. C-vaihe alkalilla esikäsitelty havupuun sulfiittisellu
6. C-vaihe lehtipuun sulfiittisellu

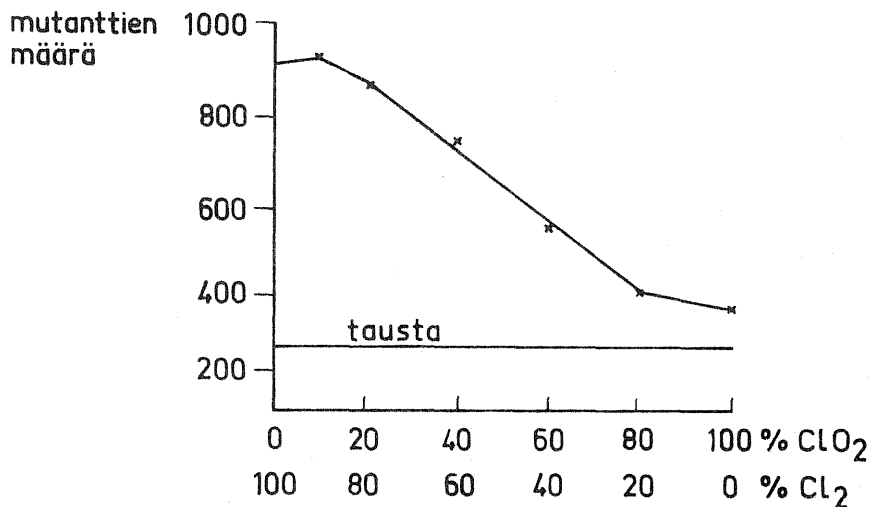
Sama on esitetty suhteellisena mutageenisuutena kuvassa 2.2.1., kun havupuun sulfaattisellun C-vaiheen jätevedelle on annettu arvo 100 (Eriksson et al. 1979, Stockman et al. 1980).

Syntyvään mutageenisuuteen ensisijaisesti vaikuttava tekijä on käytetty keittomenetelmä: sulfaattisellun valkaisujätevesi on mutageenisempaa kuin sulfiittisellun. Toisena tekijänä on raaka-aine: havupuusellun valkaisu-jätevesi on mutageenisempaa kuin lehtipuusellun.

Valkaisemattoman massan käsittely alkalilla ennen kloorausta vähentää huomattavasti mutageenisuutta. Samoin kloorin korvaaminen vastaavalla määrällä klooridioksidia alentaa kloorausvaiheen jäteveden mutageenisuuden lähes nolleen klooridioksidin osuuden kasvaessa (Kuva 2.2.2.) (Nazar & Rapson 1980).



Kuva 2.2.1. Valkaisujätevesien suhteellinen mutageenisuus.



Kuva 2.2.2. Klooridioksidin vaikutus C-vaiheessa syntyvien mutanttien määrään.

Kloorausta edeltävä happivalkaisu ei sensijaan vähennä syntyvää mutageenisuutta (Lee et al. 1981). Jäteveden pH:n nostaminen alkalille alueelle tuhoaa tehokkaasti suurimman osan mutageenisuudesta lyhyessä ajassa. Myös jäteveden biologisella käsittelyllä voidaan päästä hyvin tuloksiin, jopa mutageenisuuden täydelliseen poistoon (Eriksson et al 1979, Lee et al. 1981).

Mutageeniset yhdisteet saavat alkunsa pääasiallisesti valkaisuamattoman massan sisältämästä jäänösligniinistä eivätkä puun hiilihydraateista tai uuteaineista (Stockman et al. 1980, Rapson et al. 1980).

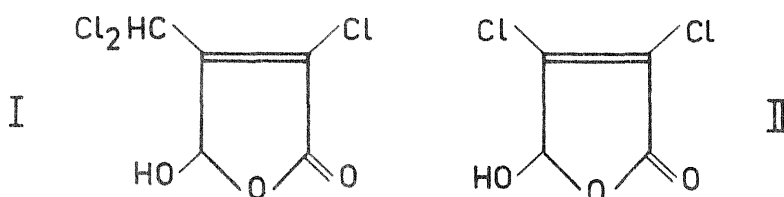
Ander et al. (1977) on todennut mutageeniset yhdisteet suhteellisen pienimolekyylisiksi. Myös Stockmanin työryhmän tutkimuksessa ilmeni, että noin 85 % mutageenisuutta aiheuttavasta materiasta oli molekyylipainoltaan alle 500 ja yli 1000 molekyylipainoiset yhdisteet eivät olleet lainkaan mutageenisia. Mutageeniset yhdisteet olivat suurimmaksi osaksi neutraaliaineita eli ne eivät sisältäneet fenolisia tai muita happamia ryhmiä. Osa yhdisteistä oli melko pysyviä neutraaleissa ja jopa heikosti alkalisissa olosuhteissa. Vahvasti alkalisissa olosuhteissa kaikki mutageeniset yhdisteet olivat pysymättömiä.

Yleensä on olemassa hyvä korrelaatio yhdisteen matalan toksisuuden ja

korkean mutageenisuuden välillä ja päinvastoin. Esimerkiksi kloorausvaiheen jätevedestä löydetty 1,3-diklooriasetoni on mutageeninen, mutta ei toksinen (Rapson et al. 1980).

Huolimatta varsin laajasta tutkimustyöstä ei ole onnistuttu eristämään ja tunnistamaan yhdisteitä tai yhdistettä, joka selittäisi täydellisesti kloorausvaiheen jäteveden mutageenisuuden.

Holmbomin työryhmä (1981) on vastikään eristänyt yhdisteen, jonka se ilmoittaa olevan pääasiallisen Amesin mutageenisuuden aiheuttajan C-vaiheen jätevedessä. Mahdollinen yhdiste on 3-kloori-4-dikloori-metyyli-5-hydroksi-2(5H)-furanoni (I), ja sen arvioitu pitoisuus jätevedessä on vain 5-10 µg/l. Yhdiste muistuttaa suuresti mukokloorihappoa (II), jota voidaan valmistaa kemiallisesti tietyistä ligniinin kloorautumistuotteista.



Mutageenisuuden määrittäminen suoritetaan usein Amesin-kokeella missä koeorganismeina ovat *Salmonella typhimurium*in eri kannat. Amesin testillä on todettu mutageenisiksi seuraavat valkaisu-jätevesissä esiintyvät yhdisteet 1,3-diklooriasetoni, monoklooriasetaldehydi, tri- ja tetrakloorietyleeni, klooripropenaali (Stockman et al. 1980) sekä dikloori-p-symeeni (Björseth et al. 1979) ja trikloori-1,2,3-trihydroksibentseeni (Carlberg et al. 1980). Japanilainen työryhmä (Kinae et al. 1981) on käyttänyt koeorganismina *Bacillus subtilis*ia ja osoittanut mutageenisiksi 2,4,6-trikloorifenolin, tetraklooriguajakolin, 9,10-epoksisteariinihapon ja dehydroabietiinihapon.

Maksan metaboliyasysteemi pystyy jonkin verran vähentämään C-vaiheen jäteveden mutageenisuutta eli mutageeniset yhdisteet ovat osittain hajotettavissa maksassa (Ander et al. 1977, Höglund et al. 1979). Tällä perusteella Höglundin työryhmä arvelee olevan epätodennäköistä, että valkaisu-jätevesien sisältämät mutageeniset yhdisteet olisivat pysyviä ympäristössä.

Mutageenisuuden ja karsinogeenisuuden läheinen yhteys tuo esille mahdollisuuden, että kloorausvaiheen jätevedet sisältävät myös karsinogeenisia yhdisteitä (Ander et al. 1977). Näitä onkin löydetty Stockmanin työryhmän (1980) tekemässä tutkimuksessa, esim. kloroformi ja hiilitetrakloridi.

On vaikea arvioida riskiä, mikä aiheutuu geneettisesti aktiivisten valkaisu-jätevesien laskemisesta vesistöihin.

2.3 KLOORI- JA ALKALIVAIHEEN JÄTEVESISTÄ

Kloorausvaiheen jätevesi on vahvasti hapanta, pH 1-2. Alkalivaiheessa tapahtuu neutraloituminen ja jätevesi on emäksistä, pH noin 10.

Kloorausvaiheessa tapahtuu ligniinin ja uuteaineiden kloorautumista ja ne muuttuvat vesi- ja alkaliliukoisiin muotoihin. Suurin osa isomolekyyllisestä klooriligniinistä irtoaa massasta vasta emäksisessä liuoksessa ja joutuu näin E-vaiheen jäteveten. Orgaanisesti sidotun kloorin määrä C-vaiheessa on arvioitu 13-16 prosentiksi kaikesta orgaanisesta materiaalista (Landner 1976, Hardell & Sousa 1975).

Kloorausvaiheessa syntyy enemmän jäteveettä sellutonna kohti kuin alkalivaiheessa, joten alkalivaiheen jätevesi on konsentroidumpaa. Myös eri tehtaiden valkaisu-jätevesimäärät poikkeavat toisistaan (esim. 35-60 m³/sellutonni). Näin ollen saattaa olla harhaanjohtavaa ilmoittaa jäteainneiden pitoisuuksia mikrogrammoina litraa kohti (µg/l). Tulokset ovat vertailukelpoisempia, kun ne ilmoitetaan grammoina sellutonna kohti (g/ts).

Kloorausvaiheen jätevedet ovat selluteollisuuden myrkyllisimpiä jätevesiä. Suurin osa C-vaiheen jäteveden myrkyllisyyden aiheuttajista on tunnistamatta. E-vaiheen jäteveden myrkyllisyydestä on pystytty selittämään noin puolet (Taulukko 2.3.1.).

Taulukko 2.3.1. Valkaisu-jätevesien sisältämien yhdisteiden myrkyllisyystoksisuusyksikköinä (TU) ja vertailu biologisista kokeista saatuihin arvoihin (Holmbom & Lehtinen 1980). Huomaa, että TU-arvoja eri sarakkeissa ei voida verrata keskenään.

	LC50 mg/l	mänty-		koivu-	
		C	E	C	E
klooratut fenolit	0,6	1,7	5,4	1,3	2,6
hartsihapot	1,0	0,3	0,4	0,2	0,1
diterpeenialdehydit ^{a)}	0,5	0,1	-	-	0,1
klooridehydroabietiinihapot	0,6	-	1,7	-	0,6
rasvahapot ^{b)}	8	-	-	-	-
epoksisteariinihappo	1,5	-	0,1	-	-
<hr/>					
kokonais TU		2,1	7,6	1,5	3,4
kok. TU biologisten kokeiden perusteella		16,0	18,1	9,4	8,3
% myrkyllisyydestä tunnistamatta		87	58	84	59

a) vain pimaraali ja isopimaraali

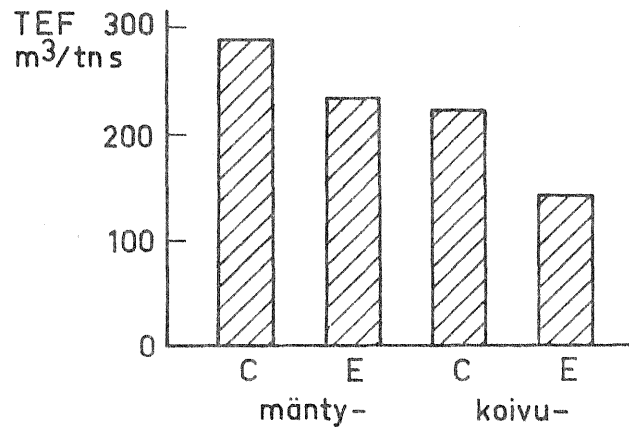
b) öljy-, linoli- ja pinoleenihappo

Klooratut fenolit ovat E-vaiheen jäteveden tärkeimmät myrkylliset yhdisteet, mutta niillä on paljon vähäisempi vaikutus C-vaiheen veden kokonaismyrkyllisyyteen (Holmbom & Lehtinen 1980).

Klooratuista fenoleista kloorikatekolit ovat tyypillisiä C-vaiheen jätevedelle (Lindström & Nordin 1976, ym.). Alkalivaiheen jäteveden tärkeitä myrkyllisyyden aiheuttajia ovat klooriguajakolit, mono- ja diklooridehydroabietiinihappo sekä 9,10-epoksi- ja 9,10-diklooristeariinihappo (Leach & Thakore 1977).

Aktiivinen jäännöskloori on merkittävä myrkyllisyyden aiheuttaja C-vaiheen jätevedessä (Wong et al. 1978, Seppovaara 1973). Vaikuttaa siltä, että pienimolekyyllisiä neutraaliaineita on paljon enemmän C- kuin E-vaiheen jätevedessä.

Yleensä vain C-vaiheen jätevedet ovat mutageenisia. Kloorausvaiheen jäteveden sisältämän kloorifenolipitoisuuden ja mutageenisuuden välillä on vain vähän jos lainkaan riippuvuutta (Ander et al. 1977). Lisää mutageenisuudesta katso 2.2.



Kuva 2.3.1. Valkaisujätevesien TEF (toxicity emission factor) -arvot ovat keskenään vertailukelpoisia (Holmbom & Lehtinen 1980).

2.4 HAVU- JA LEHTIPUUSELLUN VALKAISUJÄTEVESISTÄ

Lehtipuumassan ligniinipitoisuus on pienempi kuin havupuumassan, joten lehtipuumassan valkaisu-jätevedessä voidaan odottaa olevan vähemmän kloorautuneita fenoliyhdisteitä. Näin olikin Vossin työryhmän (1980) tekemässä tutkimuksessa, missä lehtipuu-sellun valkaisu-jätevedestä (C+E-vaihe) löytyi kloorautuneita fenoliyhdisteitä 15-43 g ja havupuusellun jätevedestä 72-260 g sellutonna kohti. Salkinoja-Salosen et al. (1980) tuloksissa ero ei ole yhtä selvä. Ei myöskään Holmbomin ja Lehtisen (1980) saamista tuloksista, joista nähdään havupuusellun valkaisu-jäteveden sisältävän kloorautuneiden fenoliyhdisteiden lisäksi enemmän klooridehydroabietiinihappoja ja hartsi-happoja kuin lehtipuu-sellun jätevesi (Taulukko 2.4.1.).

Taulukko 2.4.1. Havu- ja lehtipuu-sellun valkaisussa syntyvien myrkyllisten yhdisteiden pitoisuuksia, g/tonni sellua (1. Voss et al. 1981a ja 1981b, 2. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 3. Holmbom & Lehtinen 1980).

	havu-		lehti-		lähde
	C	E	C	E	
klooratut fenolit	135	70	7	17	1.
"-	170	88	51	200	2.
"-			42	58	2.
"-	11,1	30,2	13,1	20,4	3.
hartsihapot	5,7	5,1	4,4	1,8	3.
diterpeenialdehydit ^{a)}	1,3	0,3	0,9	0,9	3.
klooridehydroabietiinihapot	-	12,2	-	5,6	3.
rasvahapot ^{b)}	-	1,3	1,0	1,8	3.
epoksisisteariinihappo	-	2,0	-	-	3.

a) vain pimaraali ja isopimaraali

b) öljy-, linoli- ja pinoleeni-happo

Havupuuligniinille luonteenomaisia ovat guajakolityyppiset klooraustumistuotteet. Lehtipuu-sellun valkaisu-jätevedelle ovat ominaisia kloorautuneet 2,6-dimetoksifenolit (syringolit) ja syringyyli-aldehydit (Voss et al. 1980) sekä betuligenoli ja betulinoli (Holmbom & Lehtinen 1980, Simpura 1978b).

Havupuusellun valkaisu-jätevedet ovat merkittävästi myrkyllisempiä ja mutageenisempia kuin lehtipuu-sellun jätevedet (katso 2.1. ja 2.2.).

2.5 SULFIITTISELLUN VALKAISUJÄTEVESISTÄ

Kirjallisuudessa on niukasti tietoja sulfiittisellun valkaisu-jätevesien sisältämistä komponenteista ja ominaisuuksista.

Sulfiittitehtaan valkaisuvesissä on huomattavasti enemmän neutraaleja kloorattuja hiiliyhdisteitä kuin sulfaattitehtaan jätevesissä. Tämä johtuu siitä, että sulfiittimassa sisältää enemmän hartsiaineita ja muuta helposti kloorautuvaa orgaanista materiaalia kuin sulfaattimassa (Björseth et al. 1979). Sulfiittisellun valkaisu-jäteveden neutraalifraktiosta on löydetty mm. p-symeeni, kloorisymeeni (mono-, di- ja tri-), kalameeni, kloorikalameeni, syklohekseeni, klooritolueeni ja kloorautuneita naftaleeneja (Björseth et al. 1977 ja 1979, Eklund et al. 1978).

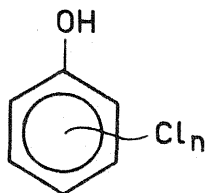
Carlbergin työryhmä (1980) tutki sulfiittisellutehtaan valkaisu-jäteveden fenoliyhdisteitä ja löysi kaikkiaan seitsemäntoista yhdistettä, joista suuri osa oli trihydroksibentseenejä. Myös kloorifenoleita, -katekoleja ja -guajakoleja on sulfiittisellun valkaisu-jätevedessä sekä kloorattuja alkyylikatekoleja, kuten kloorietyyli-, diklooripropyli- ja diklooributyylimatekoleja (Björseth et al. 1979).

Kanadalaisten sulfiittisellutehtaiden kloorausvaiheen jätevesien myrkyllisyys johtui suurimmaksi osaksi dehydroabietiinihaposta ja sen mono- ja diklooraustuotteista sekä juvabionista. Alkalivaiheen jäteveden myrkyllisyyden aiheuttajia olivat abietiini-, pimaari- ja dehydroabietiinihappo sekä monoklooridehydroabietiinihappo (Walden & Howard 1981). Valitettavasti edellä käsitellyissä tutkimuksissa ei mainita aineiden pitoisuuksia jätevesissä.

Sulfiittisellutehtaan valkaisu-jätevesien kokonaismyrkyllisyydestä saadaan jonkinlainen käsitys Elorannan (1976) tekemän levätestin avulla. Siinä sulfaattitehtaan klooraus-jätevesi oli selvästi haitallisempaa levien kasvulle kuin sulfiittitehtaan vastaava jätevesi. Alkalivaiheen jätevesien kohdalla tilanne oli toisinpäin.

Sulfiittisellun kloorausvaiheen jätevedet ovat Amesin Salmonella-testissä selvästi mutageenisia. Alkalivaiheen jätevedet ovat vain lievästi mutageenisia (Lee et al. 1981). Lisää mutageenisuudesta katso 2.2.

3. K L O O R I F E N O L I T



Kloorifenoleilla tarkoitetaan tässä yhdisteitä, joissa fenolin bentseenirenkaaseen on liittynyt yksi tai useampia klooriatomeja ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), mutta ei muita yhdisteitä. Kloorifenolit muodostavat 19 yhdisteen sarjan, joka muodostuu mono-, di-, tri- ja tetraisomeereistä sekä yhdestä pentakloorifenolista. Valkaisu-jätevesistä ei ole tavattu kaikkia näitä isomeerejä.

Kloorifenolit ovat huoneenlämpötilassa kiinteitä yhdisteitä, paitsi orto-kloorifenoli, jotka liukeenevat hyvin veteen. Poolisina, erittäin vesiliukoisina ja heikosti haihtuvina niillä on taipumus säilyä pintavesissä ja maaperän vedessä (Ahlborg & Thunberg 1980).

Kloorifenoleille on myös luonteenomaista epämiellyttävä haju ja niiden maku- ja hajukynnysarvot vedessä ovat matalia. Makuhaitta ilmenee 10-1000 kertaa alhaisemmassa konsentraatiossa kuin hajuhaitta. Akuutisti myrkyllinen konsentraatio kaloille on 10-100 kertaa suurempi kuin hajukynnysarvo, poikkeuksen muodostavat 2,3,4,6-tetra- ja pentakloorifenoli (Dietz & Traud 1978).

Kloorifenolit ovat heikkoja happoja ja niiden myrkyllisyys riippuu ionisaatioasteesta. Fenolien happomuoto on myrkyllisempi kuin ionisoitunut muoto, sillä happomuoto tunkeutuu kidusten ja ihon kautta kalaan helpommin kuin ionisoitunut muoto. Kloorifenolien myrkyllisyys lisääntyy substituenttikloorien määrän lisääntyessä. Tämä aiheutunee klooriatomien lipofiilisyyttä lisäävästä vaikutuksesta (Castrén et al. 1980). Samaan tulokseen on tullut myös Kobayashi (1979), joka toteaa, että klooriatomien määrän kasvu edistää kloorifenoleiden akkumuloitumista kalaan ja saa niiden pitoisuuden kalassa kohoamaan letaalitasolle, vaikka kala eläisi vain vähän kloorifenolia sisältävässä vedessä. Klooriatomien määrän kasvu lisää näinollen kloorifenoleiden toksisuutta kalalle (Taulukko 3.1.). Hat-tulan et al. (1981) tutkimustulos on samansuuntainen. Ernst ja Weber (1978) ovat saaneet päinvastaisen tuloksen harvasukamatoa (*Lanice conchilega*) tutkittuaan.

Taulukko 3.1. Kloorifenoleiden myrkyllisyys ja akkumuloituminen kultakalaan (*Carassius auratus*) akuutisti myrkyllisestä pitoisuudesta (Kobayashi 1979).

kloorifenoli	24 h LC 50 mg/l	kuolleessa kalassa µg/g	konsentroitumis- kerroin
penta	0,27	95	475
tetra (2,3,4,6)	0,75	75	93
tri (2,4,5)	1,7	112	62
tri (2,4,6)	10,7	200	20
di (2,4)	7,8	268	34
mono (p)	9,0	101	10,1
mono (o)	16	128	6,4
fenoli	60	114	1,9

Kloorifenolien myrkkyyvaikutuksista vesieliöille on vain vähän tietoja. Ainakin nisäkkäille niiden vaikutukset ovat varsin moninaisia: ne vahingoittavat ihoa ja limakalvoja, aiheuttavat maku- ja munuaisvaurioita sekä vaikuttavat hermoston ja sydämen toimintaan (WHO 1980).

Polykloorifenolien mikrobiologisen metyloitumisen tuloksena muodostuu polykloorianisoleja (Miuazaki et al. 1981). Kloorianisolin akkumuloituminen kalaan on yhtä nopeaa kuin kloorifenolien, mutta eliminoituminen paljon hitaampaa. Esim. pentakloorianisolin biologinen puoliintumisaika kirjolohessa on useita päiviä, kun pentakloorifenolille se on vain tunteja (Glickman et al. 1977).

Kloorifenoleiden mutageenisuudesta on muutamia tutkimuksia, joiden tulokset ovat osittain ristiriitaisia. Ilmeisesti jotkut kloorifenolit ovat kuitenkin mutageenisia.

Sellun valkaisu ei ole ainoa ympäristöä kuormittavien kloorifenolien lähde. Penta-, tetra- ja trikloorifenoleita on käytetty fungisidien, herbisidien ja insektisidien sekä muiden pestisidien tehoaineina 1930-luvulta

asti (Ahlborg & Thunberg 1980). Lisäksi vedenpuhdistuksen klooridesinfioinnissa syntyy vesistöihin joutuvia kloorifenoleita.

3.1 PENTAKLOORIFENOLI (PCP)

Vesistöissä esiintyvä pentakloorifenoli on pääosin peräisin muista lähteistä kuin selluteollisuudesta, esim. sahojen käyttämistä puunsuoja-aineista (Salkinoja-Salonen et al. 1980, Paasivirta et al. 1980).

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Taulukossa 3.1.1. on pentakloorifenolipitoisuuksia valkaisu-jätevesissä. Luvut eivät kuitenkaan välttämättä ilmaise valkaisuissa syntyvää pentakloorifenolin määrää, sillä eräissä suomalaisissa valkaisu-mattomissa sellunäytteissä on ollut pentakloorifenolia suhteessa yhtä paljon kuin valkaisu-jätevesissä (Paasivirta 1981).

Taulukko 3.1.1. Pentakloorifenolin pitoisuus suomalaisten sulfaattisel-lutehtaiden valkaisu-jätevesissä (1. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 2. Sempura 1978b).

sellu	vaihe	µg/l	g/ts	lähde
koivu	C	0,8*	0,02	1.
-"	E	5,6*	0,1	1.
koivu	C/D	2,7*	0,07	1.
-"	E	5,6*	0,1	1.
mänty	C/D	1,7*	0,03	1.
-"	E	7,4*	0,1	1.
koivu	C/D	5,3	0,1	2.
-"	E	10,8	0,06	2.
-"	kok. valk.	7,3	0,06	2.
mänty	C	15,6	0,4	2.
-"	E	5,1	0,03	2.
-"	kok. valk.	6,6	0,4	2.

* laskettu Holmbom & Lehtisen (1980) ilmoittamien jätevesimäärien mukaan.

Pitoisuus vesistöissä

Salkinoja-Salosen työryhmän tekemässä tutkimuksessa oli pitoisuus vastaanottavassa vesistöissä eri etäisyyksillä tehtaalta sama kuin laimentamattomassa jätevedessä (Taulukko 3.1.2.). Toivanen ja Harjula samoin kuin Paasivirta et al. löysivät pentakloorifenolia myös luonnontilaisina pitämitään alueilta. Päijänteessä ja sen lähivesissä vaihtelivat pitoisuudet analyysirajan alle jäävän ja 0,8 µg/l välillä.

Taulukko 3.1.2. Suomalaisen sulfaattisel-lutehtaan läheisyydestä määritetyt pentakloorifenolipitoisuudet.

etäisyys 1-10 km	päällisvesi µg/l	alusvesi µg/l
1	0,2 - 0,6	0,2 - 1,2
	0,03	0,2 - 2,2
	0,2 - 0,7	0,5 - 2,2
	0,2 - 0,8	0,6 - 0,9
10	0,5 - 1,0	0,5 - 1,7

Pitoisuus sedimentissä

Suomessa eri etäisyyksiltä sulfaattiselutehtaalta otetuissa sedimenttinäytteissä oli pentakloorifenolipitoisuus melko vakio, 0,5 - 1 mg kg⁻¹ kuivaa sedimenttiä (Salkinoja-Salonen et al. 1980). Lindén (1980) ei havainnut mitään merkittävää eroa sedimentin pintakerroksen (0-4 m) ja syvemmällä olevan kerroksen (4-8 cm) pentakloorifenolipitoisuuksissa Ruotsin rannikolta Gävlen edustalta otetuissa näytteissä. Paasivirta (1981) toteaaakin, että pentakloorifenoli näyttää siirtyvän sedimenttiin, missä se säilyy vähintään vuosikymmeniä.

Seuraavassa ovat kolmen suomalaisen järven PCP pitoisuudet, ng/g kuivaa sementtiä:

Konnevesi	11,2
Päijänne	5,34
Vatianjärvi	9,48

Konnevesi on selluteollisuuden jätevesistä puhdas alue. Sen pentakloorifenoli onkin luultavasti peräisin sahateollisuudesta (Paasivirta et al. 1980).

Akuuttimyrkyllisyys

Pentakloorifenoli on kloorifenoleista akuutisti myrkyllisin. PCP:n toksisuus perustuu aineenvaihdunnan häiriintymiseen sen estäessä oksidatiivisen fosforylaation (Webb & Brett 1973). Se kytkee irti mikrosomaalisen detoksikaation inhiboimalla terminaalisen hapetusentsyymin P-450 (Hattula et al. 1981). Pentakloorifenoli on osoittautunut myös useiden muiden entsyymien inhibiittoriksi (Boström & Johansson 1972).

Kaila ja Saarikoski (1977) tutkivat pentakloorifenolin myrkyllisyyttä ravulle (*Astacus fluviatilis*) kahdessa pH:ssa

8 vrk LC 50	53 mg/l	pH	7,5
8 vrk LC 50	9 mg/l	pH	6,5

Huomataan, että pH:n alentaminen yhdellä pH-yksiköllä lisäsi myrkyllisyyttä noin kuusinkertaisesti. On tunnettua, että ionisoitumaton kloorifenoli läpäisee biologisia kalvoja helpommin kuin ionisoitu muoto. Tämä ei kuitenkaan selitä pH:n vaikutusta täydellisesti, sillä myrkyllisyyden lisääntyminen oli vähäisempää kuin teoreettisesti oli laskettu.

Rapu on paljon kestävämpi kloorifenoleiden vaikutuksille kuin kalat tai muut selkärangattomat kuten *Daphnia*, *Gammarus* tai harvasukamadot. Taulukossa 3.1.3. on toksisuusarvoja eri lajeille.

Nuorille lohikaloille 96 h LC 50 arvo vaihtelee 0,032 - 0,130 mg/l lajist riippuen (Iwana & Greer 1979).

Subletaalimyrkyllisyys

Pitkäaikainen kalojen altistaminen pienessä pentakloorifenolipitoisuudessa saattaa mm. aiheuttaa elinvaurioita ja alentaa hedelmällisyyttä.

Owen ja Rosso (1981) testasivat kaloja (*Lepomis macrochirus*) subletaalissa 0,1 mg/l PCP-konsentraatiossa. Maksasoluissa havaittiin muutoksia jo kahden koevuorokauden jälkeen: maksasolujen järjestyks heikkeni, syntyi

monitumaisia soluja, ilmeni tuman laajenemista ja valkosolujen määrä kasvoi. Neljän koevuorokauden jälkeen tilanne oli hieman parantunut, koska solut adaptoituivat PCP:lle. Kuitenkin kokeen päätyttyä 32 vuorokauden kuluttua oli koko maksa vaaleankeltainen, rasvarakkuloiden täyttämä ja maksasolujen jännerakennetta oli jäljellä enää siellä täällä maksassa.

Taulukko 3.1.3. Pentakloorifenolin akuuttimyrkyllisyys (1. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 2. Kobayashi 1979, 3. Adelman et al. 1976, 4. Phipps et al. 1981, 5. Pruitt et al. 1977, 6. Voss et al. 1980, 7. Iwana & Greer 1979, 8. Hattula et al. 1981).

Laji	altistusaika	LC 50 mg/l	pH	lähde
<i>Pseudomonas putida</i> (bakteeri)	inhibiito	0,3-0,6	7,0	1.
<i>Daphnia magna</i> (vesikirppu)	24 h	0,3-0,6	7,0	1.
<i>Carassius auratus</i> (kultakala)	24 h	0,27		2.
<i>Carassius auratus</i>	96 h	0,22		3.
<i>Poecilia reticulata</i> (miljoonakala)	96 h	0,4	7,0	1.
<i>Pimephales promelas</i>	96 h	0,22	7,4-8,3	4.
<i>Lepomis macrochirus</i> (isoaurinkoahven)	96 h	0,3	7,2-7,7	5.
<i>Salmo gairdneri</i> (kirjolohi)	96 h	0,096	7,0	6.
<i>Oncorhynchus tshawytscha</i> (kuningaslohi)	96 h	0,078	7,0	7.
<i>Salmo trutta</i> (taimen)	24 h	0,20		8.

Mutageenisuus

Amesin *Salmonella*-testissä pentakloorifenoli ei ole osoittautunut mutageeniseksi (WHO 1980).

Bioakkumuloituminen

Pentakloorifenolilla on tehty useita bioakkumuloitumistestejä laboratorioissa sekä määritetty luonnosta pyydettyjen eliöiden PCP-pitoisuuksia.

Pentakloorifenoli ei näytä Paasivirran et al. (1980) saamien tulosten mukaan rikastuvan vesiekosysteemin ravintoketjuun, vaan siirtyä sedimenttiin.

Taulukko 3.1.4. Pentakloorifenolin pitoisuus eri trofiatasoilla, ng/g tuorepainoa.

	hauki	särki	plankton
Konnevesi	6,49	0,90	20,6
Päijänne	5,72	4,84	17,7
Vatianjärvi	8,04	12,8	6,55

Lindén (1980) määrittä PCP-pitoisuuksia ahvenesta Ruotsin rannikolla puunjalostusteollisuuden vaikutusalueilla. Pitoisuudet maksassa olivat sel-

västi suurempia kuin lihaksessa:

maksassa 9-4 ng/g tuorepainoa
lihaksessa noin 1 ng/g tuorepainoa

Ero selittyy osittain maksan suuremmalla rasvapitoisuudella. Eteläiseltä Saimaalta pyydetyistä kaloista mittasi (Simpura 1978b) lihakseen rasvassa olevan yli kolme kertaa enemmän pentakloorifenolia kuin maksan rasvassa.

Myös simpukoista on analysoitu PCP-pitoisuuksia. 1970-luvun alussa oli Päijänteen simpukassa (Anodonta) PCP:a 7,1 ng/g tuorepainoa ja vuosikymmenen lopussa Konneveden simpukassa 1,68 ja Vätänjärven simpukassa 5,62 ng/g tuorepainoa (Paasivirta et al. 1976 ja 1980). Ruotsin rannikolla itämerensimpukan (*Macoma baltica*) pentakloorifenolipitoisuus oli 14-2,7 ng/g tuorepainoa (Lindén 1980).

Glickman et al. (1977) havaitsi laboratoriokokeissa kirjolohen (*Salmo gairdneri*) akkumuloivan PCP:a nopeasti eri kudoksiin: maksaan huomattavasti nopeammin kuin vereen tai rasvakudokseen ja heikoiten lihakseen. Kun seurattiin pentakloorifenolin kerääntymistä seeprakalaan (*Brachydanio rerio*) 1,7 prosenttisesta sulfaattisellutehtaan valkaisujätevedestä, saatiin taulukon 3.1.5. mukainen tulos. Havaitaan kalan adaptoituneen PCP:lle kolmannen koevuorokauden jälkeen, jolloin se on saanut detoksikaatiojärjestelmänsä käyttöön (Viktor et al. 1980).

Taulukko 3.1.5. PCP:n bioakkumuloituminen seeprakalaan.

koe vrk	µg/g tuorep.	µg/g rasvaa
3	0,020	0,37
8	0,008	0,16

Kalan (*Lepomis macrochirus*) pitäminen subletaalisissa 0,1 mg/l PCP-konsentraatioissa 8 vuorokautta johti pentakloorifenolin akkumuloitumiseen 10-350-kertaisina pitoisuuksina eri elimiin. Kaikissa elimissä pitoisuus kasvoi ensimmäiset 8 vuorokautta ja väheni seuraavien 8 koevuorokauden aikana, kun PCP:n pitoisuus oli koko ajan 0,1 mg/l. Paastoava kala absorboi kloorifenoleja pääasiassa kidusten kautta, josta se veren mukana leviää ympäri ruumista ja varastoituu rasvakudokseen (Pruitt et al. 1977). Taulukossa 3.1.6. ovat akkumuloitumis- ja sitä seuranneen eliminoitumistestin tulokset.

Taulukko 3.1.6. Pentakloorifenolin akkumuloituminen pitoisuudesta 0,1 mg/l ja eliminoituminen puhtaassa vedessä PCP altistuksen jälkeen, ng/g tuorepainoa.

akkumuloituminen koe vrk	maksa	ruuansulatus- kanava	kidukset	lihas
4	35	9	27	0,5
8	35	21	6	1,3
16	23	13	5	0,4
eliminoituminen koe vrk				
4	0,7	0,7	0,16	0,06
8	4	0,3	0,13	0,03
16	0,6	0,13	0,08	0,03

Lähellä akuutisti myrkyllistä pitoisuutta oli PCP:n konsentroituiskerroin kultakalalle (*Carassius auratus*) 475 (Kobayashi 1979). Hattula et al. (1981) sai vastaavaksi arvoksi 995,0 (julkaisussa virheellinen arvo 99,5), kun koekalana oli taimen (*Salmo trutta*).

Eliminoituminen ja detoksifikaatio

Edellisestä taulukosta nähdään, että kaloilta meni noin 8 vuorokautta pentakloorifenolin eliminoimiseen tarvittavan mekanismin käyttöönottoon.

Glickman et al. (1977) löysi kirjolohen sapesta runsaasti pentakloorifenolin glukuronidikonjugaattia. PCP:n detoksifikaatio perustuukin sulfaatti- ja glukuronidikonjugaattien muodostumiseen. Kidusten ja munuaisten kautta konjugoitunut PCP erittyy sulfaattina ja sapen erite on PCP-glukuronidia (Kobayashi 1979).

Pentakloorifenolin puoliintumisaika kirjolohen eri kudoksissa oli muutamia tunteja: veressä vain 6,2 h ja rasvassa pisin aika 23,7 h (Glickman et al. 1977).

Hajoaminen

Pentakloorifenolin mikrobiallisesta hajoamisesta maaperässä on tehty lukuisia tutkimuksia, mutta myös vesimikro-organismit metaboloivat PCP:a. Rottin työtovereineen (1979) tekemässä tutkimuksessa havaittiin natriumpentakloorifenolin muuttuvan lukuisten laajalle levinneiden vesibakteerien vaikutuksesta erilaisiksi yhdisteiksi. Hajoaminen oli kuitenkin hyvin hidasta, vaikka bakteereja kasvatettiin optimiolosuhteissa. Neljän viikon aikana oli yleensä alle yksi prosentti lähtöaineesta metaboloitu. Vain yksi bakteerikanta (*Cytophaga johnsonae* 425) metaboloii yli kuusi prosenttia lähtöaineesta. Useimpien bakteerikantojen päämetaboliatuote oli pentakloorifenoliasetaatti. Muita metaboliitteja olivat pentakloorianisoli, tetrakloorianisoli, tetrakloorifenoli, tetraklooriresorsinoli, tetrakloorihydrokinoni ja tetrakloorikatekolidiasetaatti, joita kutakin löytyi alle 1 % lähtöaineen määrästä.

Maku- ja hajukynnykset

Dietzin ja Traudin (1978) tekemässä laajassa tutkimuksessa PCP:n makukynnykseksi saatiin 30 µg/l ja hajukynnykseksi 1600 µg/l. Huomataan, että hajukynnykset ovat huomattavasti korkeampi kuin akuutisti myrkyllinen pitoisuus kalalle ja makukynnykset lähes sama kuin akuutisti myrkyllinen pitoisuus nuorille lohikaloille.

3.2 TETRAKLOORIFENOLI

Suomalaisessa Salkinoja-Salosen et al. (1980) tekemässä tutkimuksessa ilmeni, että selluteollisuuden jätevesiä vastaanottavassa vesistössä oli tetrakloorifenolin pitoisuus huomattavan suuri verrattuna valkaisu-jätevesien sisältämiin tetrakloorifenolipitoisuuksiin. Tetrakloorifenoli lieneekin suurimmaksi osaksi peräisin muusta lähteestä kuin selluteollisuudesta. Sedimenttinäytteiden perusteella arvellaan kuitenkin, että osa tetrakloorifenolista on peräisin valkaisu-jätevesistä. Myös Paasivirran työryhmä (1980) sekä Toivanen ja Harjula (1981) ovat saaneet tätä käsitystä tukevia tuloksia.

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Useissa tutkimuksissa on analysoitu tetrakloorifenolin pitoisuuksia valkaisu-jätevesissä (Taulukko 3.2.1.). Simpuran (1978b) mäntysellulinjalta saamat määrät ovat silmiinpistävän suuria. Toisella analyysimenetelmällä (etyylietteri-derivaattoina) olivat määrät huomattavasti pienempiä, lähes yhtä suuria Simpuran koivusellulinjan tuloksen kanssa.

Valkaisuvesissä esiintyvä tetrakloorifenoli on 2,3,4,6-isomeeriä.

Taulukko 3.2.1. Tetrakloorifenolin pitoisuus sulfaattisellutehtaiden valkaisu-jätevesissä (1. Simpura 1978a, 2. Holmbom & Lehtinen 1980, 3. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 4. Simpura 1978b, 5. Viktor et al. 1980, 6. Voss et al. 1980).

sellu	vaihe	$\mu\text{g/l}$	g/ts	lähde
koivu	E	147,4	0,88	1.
"	kok. valk.	60,0	3,18	1.
koivu	C/D	<10,0	<0,3*	2.
"	E	50,0	0,9*	2.
mänty	C/D	<10,0	<0,2*	2.
"	E	170,0	2,3*	2.
koivu	C		0,03	3.
"	E		0,3	3.
koivu	C/D		0,4	3.
"	E		0,07	3.
mänty	C/D		0,7	3.
"	E		0,03	3.
koivu	C/D	4,1	0,1*	4.
"	E	15,1	0,09*	4.
"	kok. valk.	14,5	0,8*	4.
mänty	C	600,6	16,0*	4.
"	E	275,1	1,6*	4.
"	kok. valk.	452,4	27,1*	4.
koivu + havu	kok. valk.	5	0,47	5.
havupuu	E		0,343	6.
lehtipuu	E		0,203	6.

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien perusteella.

Pitoisuus vesistössä

Eteläisen Saimaan alusvesinäytteistä löytyi 2,3,4,6-tetrakloorifenolia melko tasaisesti yli 0,20 $\mu\text{g/l}$ eri etäisyyksiltä tehtaalta (Simpura 1978b). Myöskään Salkinoja-Salosen työryhmän (1980) tuloksissa tetrakloorifenolin pitoisuus ei korreloinut tehtaan etäisyyden kanssa. Taulukon 3.2.2. tulokset ovat Salkinoja-Salosen et al., etäisyys 1-10 km, ja Simpuran, etäisyys 1-30 km.

Pitoisuus sedimentissä

Puhtaana vertailualueena pidetyllä Konnevedellä oli 2,3,4,6-tetrakloorifenolin pitoisuus pintasedimentissä (0-2 cm) 33,4 ng/g kuivaa sedimenttiä. Tämä ei eroa paljoakaan valkaisu-jätevesien kuormittaman Vatianjärven se-

dimentin tetrakloorifenolipitoisuudesta 50,1 ng/g kuivaa sedimenttiä. Päijänteellä oli pitoisuus 37,5 ng/g (Paasivirta et al. 1980).

Taulukko 3.2.2. 2,3,4,6-tetrakloorifenolin pitoisuus vesistönäytteissä. A. Salkinoja-Salonen ym. 1980 B. Simpura 1978b:

A. etäisyys tehtaaseen	A.päällysvesi µg/l	A.alusvesi µg/l	B.etäisyys tehtaaseen	B.alusvesi µg/l
1 km	0,1 - 0,7	0,2 - 1,2	1 km	0,24
↓	0,1	0,2	↓	0,28
↓	0,2	0,2 - 0,7	↓	0,15
10 km	0,1 - 1,0	0,01 - 0,2	30 km	0,22

Akuuttimyrkyllisyys

Seuraavassa taulukossa on tetrakloorifenolin myrkyllisyysarvoja eri lajeille.

Taulukko 3.2.3. 2,3,4,6-tetrakloorifenolin toksisuus (1. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 2. Kabayashi 1979, 3. Hattula et al. 1981).

laji		mg/l	pH	lähde
<i>Pseudomonas putida</i> (bakteeri)	inhibiitio	25 - 50	7,0	1.
<i>Daphnia magna</i> (vesikirppu)	24 h LC 50	1,6 - 3,1	7,0	1.
<i>Poecilia reticulata</i> (miljoonakala)	96 h LC 50	0,6	7,0	1.
<i>Carassius auratus</i> (kultakala)	24 h LC 50	0,75	-	2.
<i>Salmo trutta</i> (taimen)	24 h LC 50	0,47	-	3.

2,3,4,5-isomeerin myrkyllisyys kirjolohelle pH:ssa 7,3 - 8,1 oli alle 0,5 mg/l (96 h LC 50) (Voss et al. 1980).

Bioakkumuloituminen

Arvioitaessa kolmen trofiatason mallilla (eläinplankton, särki ja hauki) kloorifenoleiden rikastumista ravintoketjussa osoitti 2,3,4,6-tetrakloorifenoli samanlaista jakautumista eri tasoille kuin rasvaan akkumuloituvat biosidit PCB ja DDT (Paasivirta et al. 1980).

Taulukko 3.2.4. Tetrakloorifenolin pitoisuus kolmella trofiatasolla sel-luteollisuuden eri tavoin saastuttamissa järvissä: Konnevesi puhdas, Vätianjärvi likaisin, ng/g tuorepainoa.

alue	eläinplankton	särki	hauki
Konnevesi	0	2,19	20,2
Päijänne	9,28	6,41	11,1
Vätianjärvi	9,90	11,5	19,0

Eteläiseltä Saimaalta sellutehtaan alapuolisesta vesistöstä pyydettyjen haukien tetrakloorifenolipitoisuus määritettiin lihaksen ja maksan rasvas-ta. Taulukosta 3.2.5. havaitaan pitoisuuden lihaksessa olevan suuremman kuin maksassa (Simpura 1978b).

Taulukko 3.2.5. Tetrakloorifenolin pitoisuus haussa, $\mu\text{g/g}$ rasvaa.

elin	etäisyys tehtaalta		
	1 km	15 km	30 km
lihas	14,80	4,80	5,00
maksa	5,77	1,70	1,77

Lindén (1980) on saanut päinvastaisen tuloksen. Ruotsin rannikolta pyydettyjen kalojen maksassa oli tetrakloorifenolipitoisuus selvästi suurempi kuin lihaksessa. Tulokset seuraavassa taulukossa.

Taulukko 3.2.6. Tetrakloorifenolin pitoisuus ahvenessa.

$\mu\text{g/g}$ rasvaa	näyteasema			
	42	43	44	58
lihas	-	0,08	-	-
maksa	0,05	0,34	0,60	0,26
ng/g tuorepainoa				
lihas	0,8	0,3	1	1
maksa	1	5,9	14	5,5

Gävlen edustalla murtovedessä vaihteli itämerensimpukan (*Macoma baltica*) tetrakloorifenolipitoisuus 2:sta 5:een ng/g tuorepainoa (Lindén 1980). Konnevedellä oli pitoisuus järvisimpukassa (*Anodonta piscinalis*) 2,83 ja Päijänteellä 7,44 ng/g tuorepainoa (Paasivirta et al. 1980).

Ruotsalainen työryhmä altisti seeprakaloja (*Brachudanio rerio*) sulfaattisellutehtaan 1,7 %:ssa kokonaisvalkaisujätevedessä laboratorio-oloissa ja seurasi bioakkumuloitumista (Taulukko 3.2.7.). Kalat pystyivät eliminoimaan tetrakloorifenolia muutaman koevuorokauden jälkeen (Viktor et al. 1980).

Taulukko 3.2.7. Tetrakloorifenolin bioakkumuloituminen seeprakalaan.

koe vrk	$\mu\text{g/g}$ tuorepainoa	$\mu\text{g/g}$ rasvaa
3	0,010	0,15
8	0,007	0,17

2,3,4,6-tetrakloorifenolin konsentroituiskerroin on Kobayashin (1979) mukaan 93, kun koekalana on kultakala ja Hattulan et al. (1981) mukaan 449,3, kun koekalana on taimen.

Maku- ja hajukynnys

2,3,4,6-tetrakloorifenolin makukynnys on 1 $\mu\text{g/l}$ ja hajukynnys 600 $\mu\text{g/l}$, mikä on lähellä aineen myrkyllisyysarvoa kalalle (*Idus idus melanotus*) 48 h LC 50 1000 $\mu\text{g/l}$ (Dietz & Traud 1978). Tetrakloorifenolin akuutti-myrykyllisyysarvo lohikaloille on pienempi kuin hajukynnys.

3.3 TRIKLOORIFENOLI

Valkaisujätevesissä on trikloorifenolin 2,4,5- ja 2,4,6-isomeeriä, joista jälkimmäinen on vallitseva.

Pitoisuus valkaisujätevedessä

Trikloorifenolin pitoisuuksissa koivu- ja mäntysellun valkaisuvesissä ei ole huomattavaa eroa. Pitoisuus alkalivaiheessa (E) on yleensä suurempi kuin kloorausvaiheessa (C).

Taulukko 3.3.1. Trikloorifenolin 2,4,6- ja 2,4,5-isomeerien pitoisuus sulfaattiselvitystehtaiden valkaisujätevesissä (1. Lindström & Nordin 1976, 2. Simpura 1978a ja 1978b, 3. Holmbom & Lehtinen 1980, 4. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 5. Viktor et al. 1980, 6. Voss et al. 1980).

sellu	vaihe	2,3,6-		2,4,5-		lähde
		µg/l	g/ts	µg/l	g/ts	
mänty	C	25	0,9			1.
-"-	E	115	1,8			1.
koivu	E	89,2	0,54	21,7	0,13	2.
-"-	kok. valk.	39,1	2,07	8,2	0,43	2.
koivu	C/D	44,3	1,1*	+		2.
-"-	E	172,3	1,0*	+		2.
-"-	kok. valk.	114,6	6,1*	+		2.
mänty	C	51,5	1,4*	+		2.
-"-	E	46,4	0,3*	+		2.
-"-	kok. valk.	131,2	7,9*	+		2.
koivu	E	130	2,3*			3.
mänty	E	290	3,9*			3.
koivu	C/D		1		0,5	4.
-"-	E		3		0,01	4.
koivu	C		1		-	4.
-"-	E		3		0,2	4.
mänty	C/D		1		0,5	4.
-"-	E		3		-	4.
lehti + havu	kok. valk.	17	1,6	0,16		5.
havu	C		0,133			6.
-"-	E		1,901			6.
lehti	C		0,026			6.
-"-	E		0,755			6.

- ei havaittu

+ todettu

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien perusteella

Pitoisuus vesistössä

Suomessa tehdyssä tutkimuksessa 2,4,6-trikloorifenolin konsentraatio vastaanottavassa vesistössä muutaman kilometrin etäisyydellä sellutehtaasta oli 1/125 - 1/400 laimentamattoman valkaisujäteveden pitoisuudesta. Jo pelkän laimenemisen johdosta konsentraation pitäisi olla pienempi. Tästä pääteltiin, että 2,4,6-trikloorifenoli hajoaa huonosti jos lainkaan vesiekosysteemissä.

Taulukko 3.3.2. 2,4,6-trikloorifenolin pitoisuus vastaanottavassa vesistössä (Salkinoja-Salonen et al. 1980).

etäisyys tehtaasta km	päällysvesi $\mu\text{g/l}$	alusvesi $\mu\text{g/l}$
1	0,7 - 3,6	0,5 - 13,1
↓	1,2	0,2 - 1,6
	0,2 - 0,3	0,3 - 3,0
↓	0,1	0,2 - 0,4
10	0,01 - 0,2	0,01 - 0,2

Aivan päinvastaisen arvion esittää Simpura (1978b). Hänen mukaansa 2,4,6-trikloorifenoli metaboloituu mahdollisesti 2,6-dikloorifenoliksi vesistössä. Tätä tukee 2,4,6-trikloorifenolin pieni ja 2,6-dikloorifenolin suuri pitoisuus vesistönäytteissä verrattuna tehdasvesiin. 2,4,6-trikloorifenolipitoisuus eteläisellä Saimaalla alusvedessä oli 0,06-0,12 $\mu\text{g/l}$.

2,4,5-trikloorifenolia tavattiin vain parin kilometrin säteellä tehtaalta.

Toivanen ja Harjula (1981) määrittivät 2,4,6-trikloorifenolipitoisuuksia Päijänteessä ja sen lähivesissä. Suurimmat pitoisuudet olivat Jämsänjoel-la, jossa trikloorifenolia oli 0,34-2,2 $\mu\text{g/l}$.

Pitoisuus sedimentissä

Taulukko 3.3.3., jossa on esitetty 2,4,6-trikloorifenolin pitoisuus kolmen järven sedimentissä, kuvaa hyvin valkaisu-jätevesien vaikutusta: pitoisuus selluteollisuuden jätevesien rasittamalla Vatianjärvellä on suurin, sitten Päijänne, joka saa esim. Vatian vedet, ja pienin pitoisuus periaatteessa puhtaalla Konnevedellä.

Taulukko 3.3.3. 2,4,6-trikloorifenolin pitoisuus sedimentissä (Paasivirta et al. 1980).

alue	ng/g kuivaa sedimenttiä
Konnevesi	4,68
Päijänne	10,7
Vatia	27,7

Akuuttimyrkyllisyys

Valkaisu-jätevesissä vähemmän esiintyvä 2,4,5-isomeeri on selvästi myrkyllisempi kuin vallitseva 2,4,6-isomeeri (vrt. mutageenisuus).

Taulukossa 3.3.4. on viimeisenä Kailan ja Saarikosken (1977) ravulla tekemän kokeen tulos. Myrkyllisyys lisääntyi noin 3,5 kertaisesti pH:n laskiessa 7,5:stä 6,5:een. Kokeessa käytettiin 2,3,6-trikloorifenolia, jota ei ole merkittävästi valkaisu-jätevesissä.

Trikloorifenolit vaurioittavat erityisesti ihoa ja limakalvoja (WHO 1980).

Taulukko 3.3.4. Trikloorifenoli-isomeerien akuuttitoksisuus (1. Sal-
kinoja-Salonen et al. 1980, 2. Phipps et al. 1981, 3. Kaila & Saarikos-
ki 1977, 4. Kobayashi 1979, 5. Voss et al. 1980, 6. Hattula et al. 1981).

2,4,6-		mg/l	pH	lähde
<i>Pseudomonas putida</i> (bakteeri)	inhibiitio	25 - 50	7,0	1.
<i>Daphnia magna</i> (vesikirppu)	24 h LC 50	0,8 - 1,6	7,0	1.
<i>Poecilia reticulata</i> (miljoona- kala)	96 h LC 50	2,2	7,0	1.
<i>Pimephales promelas</i> (fathead minnou)	96 h LC 50	9,2		2.
<i>Carassius auratus</i> (kultakala)	24 h LC 50	10,0		4.
<i>Salmo gairdneri</i> (kirjolohi)	96 h LC 50	0,45	6,4	5.
<i>Salmo gairdneri</i>	96 h LC 50	2,6	7,3-8,1	5.
<i>Salmo trutta</i> (taimen)	24 h LC 50	1,12		6.
2,4,5-		mg/l	pH	lähde
<i>Pseudomonas putida</i> (bakteeri)	inhibiitio	6,2 - 12,5	7,0	1.
<i>Daphnia magna</i> (vesikirppu)	24 h LC 50	0,8 - 1,6	7,0	1.
<i>Poecilia reticulata</i> (miljoona- kala)	96 h LC 50	1,2	7,0	1.
<i>Carassius auratus</i> (kultakala)	24 h LC 50	1,7		4.
<i>Salmo trutta</i> (taimen)	24 h LC 50	0,90		6.
2,3,6-		mg/l	pH	lähde
<i>Astacus fluviatilis</i> (rapu)	8 vrk LC 50	19	7,5	3.
"	8 vrk LC 50	5,4	6,5	3.

Subletaalimyrkyllisyys

Miljoonakalat (*Poecilia reticulata*), joita oli altistettu 8 vikkoa suble-
taalissa 2,4,6-trikloorifenolipitoisuudessa (jatkuva virtaus, kloorifeno-
lin syöttö 1,0 µg/l), siirrettiin puhtaaseen veteen. Niissä ilmeni ste-
riliteetti 6-8 kuukauden ajan, jonka jälkeen ne synnyttivät normaalin mää-
rän poikasia. Poikasten kuolleisuus oli kuitenkin hyvin korkea ja suurim-
malla osalla oli selkäranka käyristynyt. Myöhemmin, toivuttuaan kloorife-
nolin vaikutuksista, emokalat synnyttivät terveitä poikasia (Marja Virta-
nen, FK, Biologian laitos, Jyväskylän yliopisto, julkaisematon tutkimus).

Mutageenisuus

2,4,6-trikloorifenoli osoittautui mutageeniseksi japanilaisessa tutkimuk-
sessa. Se aiheutti suuria DNA-vaurioita *Bacillus subtilis*-bakteereille
pitoisuudella 0,5 mg/levy. Amesin *Salmonella*-testissä se ei ollut muta-
geeninen (Kinae et al. 1981). Ei myöskään Rapsonin työryhmän (1980) te-
kemässä Amesin mutageenisuustestissä, jossa suurin trikloorifenolipitoi-
suus oli 1 mg/levy. Laimeassa kloorivesiliuoksessa 2,4,6-trikloorifenoli
aiheutti mutageenisia muutoksia *Salmonella typhimuriumin* TA 100 kannassa.

2,4,6-trikloorifenoli osoitti karsinogeenisia vaikutuksia rotalla ja hii-
rellä USA:ssa tehdyssä tutkimuksessa (WHO 1980).

2,4,5-isomeeri ei ole mutageeninen. Sen karsinogeenisuudesta ei ole tie-
toja (WHO 1980).

Bioakkumuloituminen

Landnerin työryhmä (1977) oli ensimmäinen, joka teki bioakkumuloitumistestin valkaisu-jätevesillä. Nuoria kirjolohia (*Salmo gairdneri*) altistettiin 40 kertaisesti laimennetuissa C- ja E-vaiheen jätevesissä. Tuloksena oli, että 2,4,6-trikloorifenoli akkumuloituu nopeasti kalan maksaan, heikommin lihasrasvaan, eikä selvää tasapainotilaa saavutettu 7 koeviikon aikana. Trikloorifenolin poistuminen kalasta puhtaaseen veteen siirron jälkeen oli nopeaa ja biologiseksi puoliintumisajaksi mak-sassa saatiin alle 10 vuorokautta.

Taulukko 3.3.5. 2,4,6-trikloorifenolin bioakkumuloituminen kirjolo-heen 40 kertaisesti murtovedellä laimennetusta valkaisu-jätevedestä.

vaihe	koeaika viikkoina	kudos	µg/g rasvaa
C	2	maksa	16
C	5	"	17
E	2	"	35
E	5	"	45
E C/D:n jälkeen	11	"	2,8
	11	lihas	1,0

Toinen ruotsalainen työryhmä seurasi 2,4,6-trikloorifenolin akkumuloi-tumista seeprakalaan (*Brachydanio rerio*) 1,7 prosenttisesta kokonaisval-kaisu-jätevedestä. Tuloksista (Taulukko 3.3.6.) nähdään kalan adaptoitu-neen varsin nopeasti trikloorifenolille, jolloin se on saanut eliminoi-mismekanismien käyttöön (Viktor et al. 1980).

Taulukko 3.3.6. Trikloorifenolin bioakkumuloituminen seeprakalaan.

koe vrk	µg/g tuorepainoa	µg/g rasvaa
3	0,037	0,73
8	0,030	0,65
12	0,017	0,35

Kobayashi (1979) on määrittänyt biokonsentroitumiskertoimen akuuttimyr-kyllisyyspitoisuudessa 2,4,5- ja 2,4,6-trikloorifenolille koeorganismi-na kultakala (*Carassius auratus*). Taulukosta 3.3.7. nähdään, että 2,4,5-isomeeri akkumuloituu voimakkaammin. Se on myös selvästi toksisempi ka-lalle kuin 2,4,6-isomeeri.

Taulukko 3.3.7. Trikloorifenoli-isomeerien myrkyllisyys ja akkumuloi-tuminen kultakalaan.

isomeeri	24 h LC 50 mg/l	kuolleessa kalassa µg/l	biokonsentroitumis- kerroin
2,4,5-	1,7	112	62
2,4,6-	10,0	200	20

Useissa tutkimuksissa on määritetty luonnosta pyydettyjen eliöiden kloo-

rifenolipitoisuuksia. Taulukossa 3.3.8. esitetään trikloorifenolipitoisuus suomalaisten järvien eri trofiatasoilla. 2,4,6-trikloorifenoli osoittaa samanlaista jakaantumista ravintoketjuun kuin rasvaan akkumuloituvat biosidit PCB ja DDT (Paasivirta et al. 1980).

Taulukko 3.3.8. 2,4,6-trikloorifenolin pitoisuus eri trofiatasoilla, ng/g tuorepainoa.

	hauki	särki	plankton
Konnevesi	0,79	0	0
Päijänne	17,3	4,67	0
Vatianjärvi	13,6	55,9	2,45

Lindén (1980) määrittä Gävlen edustalta selluteollisuuden vaikutusalueelta pyydettyjen kalojen trikloorifenolipitoisuuden maksassa ja lihaksessa. 2,4,5-isomeerin pitoisuus oli paljon pienempi kuin 2,4,6-isomeerin (Taulukko 3.3.9): maksassa 2-4 ja lihaksessa 0,5-6 ng/g tuorepainoa.

Taulukko 3.3.9. 2,4,6-trikloorifenolin pitoisuus ahvenessa (*Perca fluviatilis*), ng/g tuorepainoa.

asema				
kudos	42	43	51	58
maksa	160	49	130	50
lihas	1	1,3	< 1	< 1

Eteläisen Saimaan kaloissa oli 2,4,6-trikloorifenolia lihaksen ja maksan rasvassa parin kilometrin päässä sellutehtaalta, mutta ei kauempana. Pitoisuus lihaksessa, 3,70 µg/g rasvaa, oli suurempi kuin maksassa, 2,10 µg/g rasvaa (Simpura 1978b). Tulos on päinvastainen kuin Landnerin työryhmän ja Lindénin saamat tulokset.

Seuraavassa sellutehtaiden läheisyydestä murtovedestä pyydettyjen eri kalalajien maksan 2,4,6-trikloorifenolipitoisuus (Landner et al. 1977, Lindén 1980):

siika	24	µg/rasvaa
ahven	2-8	-"-
hauki	0,4-0,5	-"-

Päijänne-tutkimuksessa 1970-luvun alussa löytyi simpukasta (*Anodonta*) 2,4,6-trikloorifenolia 4,9 ng/g tuorepainoa ja vuosikymmenen lopussa oli Päijänteen simpukassa (*Anodonta piscinalis*) trikloorifenolia 1,44 ng/g tuorepainoa (Paasivirta et al. 1976 ja 1980). Ruotsin rannikolla selluteollisuuden rasittamalla alueella oli pitoisuus simpukassa (*Macoma baltica*) 3,8-9 ng/g tuorepainoa (Lindén 1980).

Maku- ja hajukynnys

Dietz ja Traud (1978) ovat tutkineet kloorifenoleiden maku- ja hajukynnyksiä sekä verranneet niitä aineen myrkyllisyyteen kalalle (*Idus idus melanotus*).

Taulukko 3.3.10. Trikloorifenoli-isomeerien maku- ja hajukynnykset sekä toksisuus.

isomeeri	maku µg/l	haju µg/l	LC 50 µg/l
2,3,6-	0,5	300	-
2,4,5-	1	200	1000
2,4,6-	2	300	3000

3.4 DIKLOORIFENOLI

Sellutehtaiden valkaisu-jätevesistä on löydetty kahta dikloorifenolin isomeeriä, 2,4- ja 2,6-dikloorifenolia, joista 2,4-isomeeriä on enemmän. Se vaikuttaa myös valkaisu-jätevesissä runsaimmin esiintyvältä kloorifenolilta.

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Lindström ja Nordin (1976) havaitsivat jälkiä dikloorifenolista sekä C-että E-vaiheen jätevesissä. Myöhemmin on määritetty tarkkoja pitoisuuksia, joita on koottu taulukkoon 3.4.1.

Taulukko 3.4.1. Dikloorifenoli-isomeerien pitoisuuksia sulfaattisellutehtaiden valkaisu-jätevesissä (1. Holmbom & Lehtinen 1980, 2. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 3. Simpura 1978a ja 1978b, 4. Viktor et al. 1980, 5. Voss et al. 1980).

sellu	vaihe	2,4-		2,6-		lähde
		µg/l	g/ts	µg/l	g/ts	
mänty	C/D	< 10				1.
-"-	E	70				1.
koivu	C/D	< 10				1.
-"-	E	20				1.
koivu	C		14		12	2.
-"-	E		1		0,2	2.
koivu	C/D		22		1	2.
-"-	E		13		5	2.
mänty	C/D		52		48	2.
-"-	E		-		-	2.
koivu	E	40,0	0,24			3.
-"-	kok. valk.	9,6	0,51			3.
koivu	C/D	40,0	1,0*	23,9		3.
-"-	E	954,2	5,7*	40,0		3.
-"-	kok. valk.	562,1	29,8*	33,7		3.
mänty	C	772,3	20,5*	79,3		3.
-"-	E	227,4	1,3*	20,8		3.
-"-	kok. valk.	1710,0	102,6*	155,5		3.
lehti + havu	kok. valk.	8	0,75	< 0,3	+	4.
havupuu	C		0,68			5.
-"-	E		1,94			5.
lehtipuu	C		+			5.
-"-	E		0,40			5.

- ei havaittu

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien mukaan

Pitoisuus vesistössä

Eteläisen Saimaan vesistönäytteistä löytyi 2,6-dikloorifenolia runsaammin kuin 2,4-isomeeriä, vaikka suhde tehdasvesissä oli toisinpäin. Lisäksi havaittiin 2,6-dikloorifenolia suhteellisen suuri osuus muihin kloorifenoleihin verrattuna. Esimerkiksi noin 1 km:n päässä tehtaalta oli yhdeksän kloorifenolin yhteispitoisuus 7,56 µg/l, josta 2,6-dikloorifenolin määrä yksinään oli 7,00 µg/l. Onkin todennäköistä, että 2,6-dikloorifenoli on muiden klooriyhdisteiden metaboliitti (Simpura 1978b).

Taulukko 3.4.2. Dikloorifenolien pitoisuus vesistönäytteissä, µg/l.

isomeeri	etäisyys tehtaalta			
	1 km	3 km	10 km	30 km
2,4-	+	0,15	+	0,10
2,6-	7,00	1,40	2,81	1,19

Salkinoja-Salosen työryhmä (1980) on saanut paljon suurempia 2,4-dikloorifenolipitoisuuksia vesistöstä, esim. noin 1 km:n päässä sulfaattisellutehtaalta päällyysvedessä 140 - 1700 µg/l ja alusvedessä 89 - 1700 µg/l.

Pitoisuus sedimentissä

Dikloorifenoleiden konsentraatio sedimentissä muutaman kilometrin päässä sellutehtaalta oli 10-25 µg/g kuivaa sedimenttiä. 2,6-isomeeri, jota oli vain vähän sellutehtaan valkaisu-jätevedessä, oli vallitsevana sedimentissä. Näyttääkin siltä, että 2,4-dikloorifenoli on kadonnut, mutta 2,6-isomeeriä on muodostunut muista klooriyhdisteistä mahdollisesti mikro-organismien vaikutuksesta vedessä ja sedimentissä (Salkinoja-Salonen et al. 1980).

Akuuttimyrkyllisyys

Dikloorifenolien 2,4-isomeeri on myrkyllisempi eri eliölajeille kuin 2,6-isomeeri kuten seuraavasta taulukosta nähdään.

Taulukko 3.4.3. Dikloorifenolien myrkyllisyys, mg/l, eri eliöryhmiä edustaville lajeille (1. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 2. Kobayashi 1979, 3. Phipps et al. 1981, 4. Voss et al. 1980, 5. Hattula et al. 1981, 6. Dietz & Traud 1978).

		2,4-	2,6-	lähde
<i>Pseudomonas putida</i>	inhibiitio	12,5-25	25-50	1.
<i>Daphnia magna</i>	24 h LC 50	3,1-6,2	6,2-12,5	1.
<i>Poecilia reticulata</i>	96 h LC 50	5,5	7,7	1.
<i>Carassius auratus</i>	24 h LC 50	7,8	-	2.
<i>Pimephales promelas</i>	96 h LC 50	8,2	-	3.
<i>Salmo gairdneri</i>	96 h LC 50	2,8	-	4.
<i>Salmo trutta</i>	24 h LC 50	1,65	4,00	5.
<i>Idus idus melanotus</i>	48 h LC 50	-	4,00	6.

Mutageenisuus

Yksikään dikloorifenolin isomeereistä ei ollut mutageeninen Amesin Sal-

monella testillä testattaessa (Rapson et al. 1980).

Bioakkumuloituminen

Ruotsin rannikolta metsäteollisuuden jätevesiä vastaanottavalta alueelta pyydettyjen ahventen maksa- ja lihasnäytteistä määritettiin dikloorifenolipitoisuudet. 2,4-isomeeriä oli näytteissä enemmän kuin 2,6-isomeeriä, kuten sitä on valkaisu-jätevesissäkin. Näyteasemalla 42 oli 2,4-dikloorifenolia ahvenessa huomattavan runsaasti ja pitoisuus lihaksessa oli suurempi kuin maksassa (Taulukko 3.4.4.). Tutkituissa simpukoissa (*Macoma baltica*) oli 2,6-isomeeriä hivenen enemmän kuin 2,4-isomeeriä. Kummankin pitoisuus simpukassa jäi alle 0,01 µg/g tuorepainoa (Lindén 1980).

Taulukko 3.4.4. Dikloorifenoli-isomeerien pitoisuus ahvenen maksassa ja lihaksessa.

	42	näyteasema		58
		43	51	
2,4-maksa				
µg/g tuorep.	0,053	0,013	0,049	0,014
µg/g rasvaa	2,7	0,76	2,1	0,6
lihas				
µg/g tuorep.	0,09	0,0014	< 0,002	< 0,002
µg/g rasvaa	60	0,35	-	-
2,6-maksa				
µg/g tuorep.	< 0,002	0,013	0,02	0,02
µg/g rasvaa	< 0,1	0,72	0,9	0,8
lihas				
µg/g tuorep.	< 0,001	< 0,002	< 0,001	< 0,001

Toisessa ruotsalaisessa tutkimuksessa seurattiin laboratorio-oloissa eri aineiden akkumuloitumista seeprakalaan (*Brachydanio rerio*) sulfaattisulutehtaan 1,7 prosenttisesta kokonaisvalkaisu-jätevedestä. Tulos 2,4-dikloorifenolille taulukossa 3.4.5 (Viktor et al. 1980).

Taulukko 3.4.5. 2,4-dikloorifenolin bioakkumuloituminen seeprakalaan.

	3 koevrk	12 koevrk
µg/g tuorep.	0,03	0,015
µg/g rasvaa	0,4	0,32

Kobayashi (1979) ja Hattulan työryhmä (1981) ovat määrittäneet 2,4-dikloorifenolin konsentroitu-miskertoimen. Taulukon 3.4.6. tuloksissa ilmenevät erot saattavat osaksi johtua eri kalalajien eroista.

Taulukko 3.4.6. 2,4-dikloorifenolin myrkyllisyys ja akkumuloituminen kalaan.

	24 h LC 50 mg/l	pitoisuus kalassa $\mu\text{g/l}$	konsentroitumiskerros
<i>Carassius auratus</i>	7,8	268	34
<i>Salmo trutta</i>	1,65	17,57	9,8

Eliminoituminen

Oletetaan, että 2,4-dikloorifenoli metaboloituu ainakin nisäkkäillä hydroksifenoleiksi ja konjugoituu glukuronihapon ja monokloorimerkaptuurihapon kanssa ennen erittymistä. Bakteereilla metaboliaan saattaa sisältyä rengasrakenteen aukeaminen, mikä vähentää aineen myrkyllisyyttä (WHO 1980).

Maku- ja hajukynnys

Kloorifenoleiden maku- ja hajukynnysarvot pienenevät klooriatomien määrän renkaassa vähetessä. Dikloorifenoleilla ovat nämä arvot jo varsin pieniä, kuten nähdään taulukosta 3.4.7. (Dietz & Traud 1978).

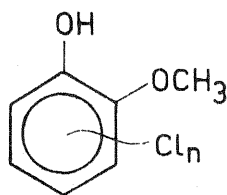
Taulukko 3.4.7. Dikloorifenoleiden maku- ja hajukynnykset sekä myrkyllisyys kalalle, $\mu\text{g/l}$.

	2,4-	2,6-
makukynnys	0,3	0,2
hajukynnys	40	200
24 h LC 50 <i>Salmo trutta</i>	1650	4000

3.5 MONOKLOORIFENOLI

Voss et al. (1980) on havainnut jälkiä monokloorifenolista sekä havu- että lehtipuumassan valkaisun kloori- ja alkalivaiheen jätevesissä. Monokloorifenolia ei kuitenkaan voitane pitää valkaisujätevesien olennaisena yhdisteenä.

4. KLOORIGUAJAKOLIT



Klooriguajakolit (eli o-hydroksianisolit tai o-metoksifenolit) kuuluvat kloorattuihin fenoleihin. Niissä on bentseenirenkaaseen hydroksyyli-ryhmän viereen liittynyt metoksiryhmä, ja lisäksi bentseenirenkaaseen on liittynyt yksi tai useampia klooriatomeja. Substituenttien numerointi

kulkee hydroksyyli-ryhmästä (1) metoksi-ryhmään 2) päin.

Klooriguajakolit ovat myrkyllisempiä kuin niiden kloorifenolianalogit. Sekä tri- että tetraklooriguajakoli vaikuttavat detoksikaatiojärjestelmään ja toimivat mitokondrioissa oksidatiivisen fosforylaation irtikytkijöinä (Renberg et al. 1980). Chu et al. (1979) testasi rottia tri- ja tetraklooriguajakolilla kuuden kuukauden ajan, jolloin ne todettiin aiheuttamiensa biokemiallisten ja morfologisten muutosten perusteella kohtalaisen myrkyllisiksi. LC 50-arvo triklooriguajakolille oli 3000 mg/kg ja tetraklooriguajakolille 1690 mg/kg.

Klooriguajakolien hajoamisnopeudesta on lähes yhtä monta tulosta kuin on tutkijaa. Tetraklooriguajakolin on osoitettu metaboloituvan kaloissa hyvin hitaasti (Karlsson et al. 1977). Kuitenkin lukuisissa bioakkumuloitumistesteissä klooriguajakolit ovat eliminoituneet varsin nopeasti kaloista (Landner et al. 1977, Renberg et al. 1980, Viktor et al. 1980). Salkinoja-Salonen et al. (1980) arvelee klooriguajakolien hajoavan vastaaviksi katekoleiksi vesistöissä. Triklooriguajakolin hajoaminen on kuitenkin hyvin hidasta. Laboratoriossa suoritettussa kokeessa mikrobien aiheuttama hajoaminen oli tetraklooriguajakolille noin kymmenen kertaa nopeampaa kuin triklooriguajakolille. Myös ilmastetussa altaassa ja aktiivilietemenetelmällä oli triklooriguajakolin hajoaminen huomattavasti hitaampaa kuin tetraklooriguajakolin hajoaminen (Müller et al. 1977).

Kloorautumattoman guajakolin hajukynnysarvo vedessä on 10 µg/l (Dietz & Traud 1978).

Kloorattujen guajakolien pitoisuus on paljon suurempi alkalivaiheen kuin kloorausvaiheen jätevesissä. Tämä johtunee siitä, että lipofiiliset guajakolit tarvitsevat alkaliset olosuhteet voidakseen muodostaa vesiliukoisia suoloja (Lindström & Nordin 1976).

Jo vuonna 1975 Leach ja Thakore ilmoittivat tri- ja tetraklooriguajakolin olevan merkittäviä valkaisu-jätevesien toksisuuden aiheuttajia.

4.1 TETRAKLOORIGUAJAKOLI

Tetraklooriguajakolin ainoa isomeeri, 3,4,5,6-tetraklooriguajakoli, esiintyy yleisesti valkaisu-jätevesissä. Se on myrkyllisin klooriguajakoli ja se akkumuloituu nopeasti ainakin kaloihin.

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Seuraavaan taulukkoon on koottu eri tutkijoiden ilmoittamia tetraklooriguajakolipitoisuuksia valkaisu-jätevesissä. Tutkimuksista ovat kanadalaisia Leachin ja Thakoren sekä Vossin työryhmän tekemät, ruotsalaisia Lindströmin ja Nordinin sekä Viktorin työryhmän tekemät ja loput suomalaisia.

Taulukko 4.1.1. Tetraklooriguajakolin pitoisuus sulfaattiselänteiden jätevesissä (1. Leach & Thakore 1975, 2. Lindström & Nordin 1976, 3. Holmbom & Lehtinen 1980, 4. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 5. Viktor et al. 1980, 6. Voss et al. 1980).

sellu	vaihe	µg/l	g/ts	lähde
havupuu	E	300-1100		1.
mänty	C	+	+	2.
—"	E	137	2,2	2.
mänty	E	800	10,8*	3.
koivu	E	150	2,7*	3.
mänty	C/D		8	4.
—"	E		0,1	4.
koivu	C/D		0,03	4.
—"	E		0,8	4.
koivu	C		0,08	4.
—"	E		0,3	4.
lehti + havu	kok. valk.	24	2,3	5.
havupuu	C		0,079	6.
—"	E		9,114	6.
lehtipuu	C		-	6.
—"	E		0,347	6.

- ei havaittu

+ todettu

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien perusteella

Pitoisuus vesistössä

Toivanen ja Harjula (1981) ovat määrittäneet tetraklooriguajakolipitoisuuksia Päijänteellä ja sen lähivesistä (Taulukko 4.1.2.). Muissa tutkimuksissa ei ole löydetty tetraklooriguajakolia vesistönäytteistä.

Taulukko 4.1.2. Tetraklooriguajakolin pitoisuus vesistössä, µg/l (ND = ei havaittu).

Matilavirta	ND
Kapeekoski	ND - 0,6
Haapakoski	0,01 - 0,04
Kärkistensalmi	ND - 0,03
Kankarisvesi	ND
Jämsänjoki	0,06 - 0,21
Rapalanniemi	ND
Pulkkilanharju	ND - 0,01

Pitoisuus sedimentissä

Lindén (1980) tutki sedimenttiä Ruotsin rannikolla alueella, joka jo pitkään on ottanut vastaan pääasiassa puunjalostusteollisuuden jätevesiä. Tetraklooriguajakolin pitoisuus oli selvästi suurempi mitä lähempänä tehtaiden purkualuetta oltiin. Lisäksi pitoisuus sedimentin pinnassa (1-5 cm) oli huomattavasti suurempi kuin syvemmällä (5-10 cm). Suurin pitoisuus pintasedimentissä oli 120 ng/g tuorepainoa ja syvemmällä samassa pisteessä 20 ng/g.

Suomalaisessa tutkimuksessa (Paasivirta et al. 1980) löytyi Päijänteen sedimentin pintakerroksesta (0,2 cm) tetraklooriguajakolia 6,42 ng/g kuivapainoa, Vatianjärvestä 50,4 ng/g ja Konnevedestä ei lainkaan.

Akuuttimyrkyllisyys

Leach ja Thakore (1975) totesivat, että ero akuutisti myrkyllisen ja myrkyttömän tetraklooriguajakolipitoisuuden välillä on pieni. Kaikki koekaloina käytetyt nuoret kirjolohet säilyivät hengissä 96 tuntia 0,30 mg/l konsentraatiossa, mutta ei yksikään 0,35 mg/l konsentraatiossa. Myös äyriäiselle (*Nitocra spinipes*) saatiin jyrkkä kuolleisuuskäyrä (Renberg et al. 1980).

Klooriguajakolit ovat myrkyllisempiä makean veden olosuhteissa kuin meri- tai murtovedessä. Tämä johtunee pH:n vaikutuksesta (Renberg et al. 1980), mikä tulee selvästi esille nuorella kirjolohella suoritetuissa kokeissa (Taulukko 4.1.3.).

Taulukko 4.1.3. Tetraklooriguajakolin akuuttimyrkyllisyys (1. Leach & Thakore 1975, 2. Voss et al. 1980, 3. Renberg et al. 1980, 4. Rogers 1976).

	96 h LC 50 mg/l	pH	lähde
nuori kirjolohi (<i>S. gairdneri</i>)	0,32	6,4	1.
"-	0,34	6,4-7,0	2.
"-	1,7	7,3-8,1	2.
äyriäinen (<i>N. spinipes</i>)	3,9	7,6	3.
punalohi (<i>O. nerka</i>)	0,44	-	4.

Subletaalimyrkyllisyys

Äyriäisellä (*Nitocra spinipes*) tehdyssä fekunditeettitestissä hedelmällisyys laski 50 %, kun tetraklooriguajakolin pitoisuus oli 37 µg/l staat-
tisessa testissä ja 54 µg/l läpivirtaustestissä. Tämä merkitsee huomattavaa vaikutusta konsentraatiossa, joka on kaksi kertaluokkaa pienempi kuin akuuttimyrkyllisyysarvo samalle lajille (Renberg et al. 1980).

Mutageenisuus

Boylen työryhmä (1980) testasi tetraklooriguajakolin viidellä *Salmonella typhimurium*-kannalla (Amesin mutageenisuustesti). Tetraklooriguajakoli ei osoittanut mutageenisuutta konsentraatioissa 6,25 - 320 µg/levy. Japanilaisessa tutkimuksessa (Kinae et al. 1981) se aiheutti kuitenkin suuria DNA vaurioita bakteerille (*Bacillus subtilis*) konsentraatiossa 100 µg/levy.

Bioakkumuloituminen

Tetraklooriguajakoli rikastuu vesiekosysteemissä elohopean tavoin eli se kerääntyy korkeimmille trofiatasoille. Taulukosta 4.1.4. nähdään tetraklooriguajakolipitoisuuden olleen selvästi suurin valkaisua harjoittavan sellutehtaan purkuvesistössä ja korkeimmalla trofiatasolla (Paasivirta et al. 1980).

Taulukko 4.1.4. Tetraklooriguajakolin pitoisuus Keski-Suomen vesissä eri trofiatasoilla, ng/g tuorepainoa.

	hauki	särki	plankton
Konnevesi	1,74	0	0
Päijänne	40,4	6,87	14,4
Vatianjärvi	192	20,0	5,83

Eteläiseltä Saimaalta sellutehtaan alapuolisesta vesistöistä pyydettyjen haukien tetraklooriguajakolipitoisuus on taulukossa 4.1.5. Lihasrasvas-
sa on selvästi enemmän tetraklooriguajakolia kuin maksan rasvassa. Etäi-
syys tehtaalta vaikuttaa myös pitoisuuteen (Simpura 1978b).

Taulukko 4.1.5. Tetraklooriguajakolin pitoisuus hauessa, $\mu\text{g/g}$ rasvaa.

	etäisyys tehtaalta		
	1 km	15 km	30 km
lihas	3,70	4,20	2,57
maksa	1,52	1,30	0,52

Päinvastoin kuin Simpura löysi Lindén (1980) kalan maksasta enemmän tet-
raklooriguajakolia kuin lihaksesta. Kaikilla näyteasemilla oli lihak-
sessa alle $0,002 \mu\text{g/g}$ tuorepainoa tetraklooriguajakolia ja maksassa tau-
lukon 4.1.6. mukaisia pitoisuuksia.

Taulukko 4.1.6. Tetraklooriguajakolin pitoisuus ahvenen maksassa.

	näyteasema			
	42	43	51	58
$\mu\text{g/g}$ tuorep.	0,05	0,017	0,048	0,013
$\mu\text{g/g}$ rasvaa	2,5	0,97	2,1	0,62

Lindén määrittäi myös simpukasta (*Macoma baltica*) tetraklooriguajakoli-
pitoisuuden ja sai tulokseksi $3-7 \text{ ng/g}$ tuorepainoa, mikä on yhtä paljon
kuin Päijänteen simpukassa (*Anodonta piscinalis*). Konneveden simpukassa
oli vain $0,13 \text{ ng/g}$ (Paasivirta et al. 1980).

Landner et al. (1977) suoritti bioakkumuloitumistestin laboratorio-olo-
suhteissa vuoden vanhoille kirjolohille (*Salmo gairdneri*). Tetrakloori-
guajakolille saatiin taulukon 4.1.7. mukaisia tuloksia. Kala bioakkumu-
loi tetraklooriguajakolia nopeasti, ja noin parissa viikossa saavutet-
tiin tasapainokonsentraatio (steady state), kuvan 4.1.1.

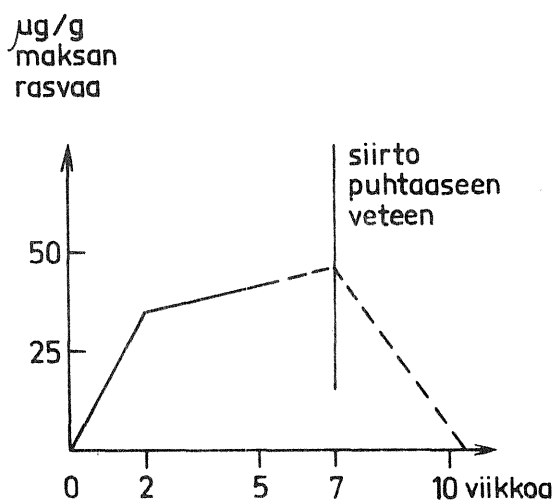
Taulukko 4.1.7. Tetraklooriguajakolin kerääntyminen kirjoloheen 2,5
%:ksi laimennetusta valkaisu-jätevedestä.

jätevesi	koeviikkoa	kudos	$\mu\text{g/g}$ rasvaa
C-vaihe	2	maksa	3,0
---	5	---	2,5
E-vaihe	2	---	35
---	5	---	42
E-vaihe C/D:n jälkeen	6	---	13-23
	11	---	10-11
---	11	lihas	1,3-5,9

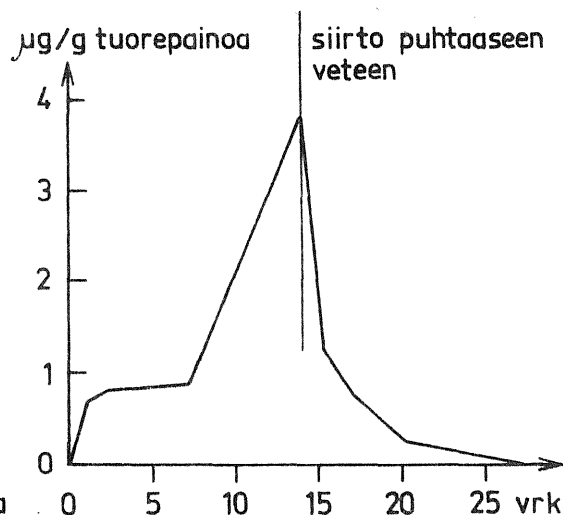
C/D vaiheessa 5 % kloorista oli korvattu klooridioksidilla.

Landnerin työryhmän havainnoista poikkeavan tuloksen sai Renbergin työryhmä (1980). Se seurasi tetraklooriguajakolin akkumuloitumista salakkaan (*Alburnus alburnus*) noin $10 \mu\text{g/l}$ konsentraatiossa. Akkumuloituminen ensimmäisenä päivänä oli nopeaa. Sitten seurasi muutaman päivän melko tasainen vaihe aivan kuin tasapainotila olisi saavutettu. Viimeisen koeviikon aikana konsentraatio nousi kuitenkin jälleen voimakkaasti (kuva 2). Konsentraatiokerroin kahden koeviikon jälkeen oli noin 400 eikä tasapainotilaa saavutettu tänä aikana.

Kun kalat siirrettiin puhtaaseen veteen, tapahtui tetraklooriguajakolin eliminoituminen kummassakin kokeessa. Noin 2-3 viikossa saavutettiin analyysiraja. Poikkeuksen muodostivat C-vaiheen jätevedessä eläneet kalat, joissa tetraklooriguajakolin vähenemistä ei voitu havaita vielä kolmen viikon kuluttua.



Kuva 4.1.1. Tetraklooriguajakolin akkumuloituminen E-vaiheen 2,5 %:sta jätevedestä kirjoloheeseen.



Kuva 4.1.2. Tetraklooriguajakolin akkumuloituminen salakkaan.

Viktor et al. (1980) altisti seeprakaloja (*Brachydanio rerio*) 1,7 prosenttisessa kokonaisvalkaisujätevedessä, jossa oli $0,4 \mu\text{g/l}$ tetraklooriguajakolia. Pitoisuus kaloissa alkoi laskea 3 koevuorokauden jälkeen. Ilmeisesti tetraklooriguajakolin pitoisuus vedessä oli niin alhainen, että kalojen detoksikaatiojärjestelmä pystyi toimimaan nopeammin kuin akkumuloituminen tapahtuisi. Kun kaloja oli pidetty kokeen päätyttyä 8 vuorokautta puhtaassa vedessä; ei niissä enää ollut mitattavia määriä klooriguajakoleja.

Taulukko 4.1.8. Tetraklooriguajakolin akkumuloituminen seeprakalaan.

	3 vrk	8 vrk	12 vrk
$\mu\text{g/g}$ tuorep.	0,048	0,031	0,009
$\mu\text{g/g}$ rasvaa	0,75	0,6	0,19

Hajoaminen

Mikro-organismien aiheuttama tetraklooriguajakolin hajoaminen oli 8,4 µg/mg biomassa/vrk sen jälkeen, kun mikro-organismit olivat sopeutuneet tetraklooriguajakolin metaboloimiseen. Hajoaminen oli suhteellisen nopeaa verrattuna esim. triklooriguajakolin hajoamiseen, joka oli vain 0,8 µg/mg biomassa/vrk (Müller et al. 1977). Salkinoja-Salosen työryhmä (1980) arvelee tetraklooriguajakolin muuttuvan mikrobien vaikutuksesta tetrakloorikatekoliksi sedimentissä.

4.2 TRIKLOORIGUAJAKOLI

Valkaisujätevesistä on eri tutkimuksissa löytynyt kolmea triklooriguajakolin isomeeriä, joista 3,4,5-triklooriguajakoli esiintyy runsaimmin (Renberg et al. 1980).

Pitoisuus valkaisujätevedessä

Triklooriguajakolin pitoisuus havupuumassan valkaisun alkalivaiheen (E) vedessä kuudessa länsi-kanadalaisessa sulfaattisellutehtaassa vaihteli välillä 300-1100 µg/l (Leach & Thakore 1975). Lindström ja Nordin (1976) löysivät vastaavanlaisesta ruotsalaisesta tehtaasta triklooriguajakolin kolmea isomeeriä E-vaiheesta 203 µg/l (3,2 g/ts) ja C-vaiheesta jälkiä. Myös suomalaisista sulfaattisellutehtaista on määritetty triklooriguajakolipitoisuuksia. Eri tutkimusten tuloksia on taulukossa 4.2.1.

Pitoisuus vesistössä

Salkinoja-Salosen et al. (1980) tutkimuksessa triklooriguajakolien pitoisuus sellutehtaiden purkuvesistössä oli 1/125-1/400 laimentamattomasta jätevedestä. Jo pelkän laimenemisen takia konsentraatioiden olisi pitänyt olla pienempiä. Työryhmä epäileekin triklooriguajakolien hajoavan vain hitaasti vesistössä. Pitoisuus päällyysvedessä vaihteli 0,1-1,3 µg/l ja alusvedessä 0,1-3,1 µg/l.

Eteläisellä Saimaalla oli 4,5,6-triklooriguajakolia 0,12 µg/l alusvesinäytteessä noin kilometrin päässä sulfaattisellutehtaalta ja 0,08 µg/l noin 30 km:n päässä tehtaalta (Simpura 1978b). Päijänteeltä ja sen lähivesistä tavattiin 4,5,6-triklooriguajakolia taulukon 4.2.2. mukaisesti. Siitä havaitaan sellutehtaiden vaikutus Äänekosken alapuolella olevalla Kapeekoskella ja Jämsänkosken alapuolisella Jämsänjoella (Toivonen & Harjula 1981).

Pitoisuus sedimentissä

Lindénin (1980) Ruotsin rannikolla tekemässä tutkimuksessa 3,4,5-triklooriguajakolin pitoisuus sedimentin pintakerroksessa (0,4 cm) oli selvästi suurempi kuin syvemmillä (4-8 cm). Samoin sen määrä lisääntyi nopeasti, mitä lähemmäksi sellutehtaita mentiin. Suurin pitoisuus pintakerroksessa oli 445 ng/g tuorepainoa ja syvemmillä samassa pisteessä 76 ng/g tuorepainoa.

4,5,6-triklooriguajakolia oli Päijänteen pintasedimentissä (0-2 cm) 445 ng/g kuivapainoa, Vätianjärven 36,7 ng/g kuivapainoa ja Konnevedessä ei lainkaan (Paasivirta et al. 1980).

Taulukko 4.2.1. Triklooriguajakoli-isomeerien pitoisuus sulfaattisel-lutehtaiden valkaisu-jätevesissä (1. Holmbom & Lehtinen 1980, 2. Salkin-oja-Salonen et al. 1980, 3. Viktor et al. 1980, 4. Voss et al. 1980, 5. Simpura 1978a ja 1978b).

sellu	vaihe	µg/l	g/ts	lähde
3,4,5-				
mänty	E	570	7,7*	1.
koivu	E	200	3,6*	1.
koivu	C		0,09	2.
-"-	E		3	2.
koivu	C/D		0,02	2.
-"-	E		0,8	2.
mänty	C/D		-	2.
-"-	E		-	2.
koivu + havu	kok. valk.	57	5,4	3.
havupuu	C		0,142	4.
-"-	E		19,047	4.
lehtipuu	C		-	4.
-"-	E		1,449	4.
4,5,6-				
havupuu	C		0,043	4.
-"-	E		2,001	4.
lehtipuu	C		-	4.
-"-	E		0,436	4.
koivu + havu	kok. valk.	6	0,57	3.
koivu	E	84,6	0,51	5.
-"-	kok. valk.	22,8	1,21	5.
koivu	C/D	8,6	0,22*	5.
-"-	E	27,6	0,17*	5.
-"-	kok. valk.	21,6	1,14*	5.
mänty	C	13,0	0,35*	5.
-"-	E	74,5	0,42*	5.
-"-	kok. valk.	65,2	3,91*	5.
3,4,6-				
havupuu	C		0,041	4.
-"-	E		1,758	4.
lehtipuu	C		-	4.
-"-	E		0,205	4.

- ei havaittu

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien mukaan

Taulukko 4.2.2. 4,5,6-triklooriguajakolin pitoisuus vesistöissä, µg/l;
ND = ei havaittu

Matilanvirta	ND
Kapeekoski	ND - 0,13
Haapakoski	ND - 0,03
Kürkistensalmi	0,01 - 0,02
Kankarisvesi	ND
Jämsänjoki	0,18 - 0,73
Rapalanniemi	ND - 0,01
Pulkkilanharju	ND - 0,02

Akuuttimyrkyllisyys

Triklooriguajakolien aiheuttama kuolleisuus kasvaa nopeasti muutamasta prosentista sataan pienellä konsentraatiovälillä eli kuolleisuuskäyrät ovat jyrkkiä. Taulukossa 4.2.3. on toksisuus nuorelle kirjolohelle (*Salmo gairdneri*) ja *Nitocra spinipes*-äyriäiselle. Kumpikin testi suoritettiin staattisesti, mutta Leach ja Thakore (1975) pitivät kaloja makeassa vedessä ja Renberg et al. (1980) tekivät havainnot äyriäisellä murtovedessä. Toksisuusarvojen suuri ero saattaa johtua, paitsi eri lajeista, myös pH:n vaikutuksesta. Onhan kloorifenolit todettu happomuodossaan myrkyllisemmiksi kuin ionisoituneina. Tämä koskenee myös klooriguajakoleja. Kokeissa käytettiin eri isomeerejä, mikä voi myös vaikuttaa tulokseen. Kolmantena taulukossa on Rogersin (1977) punalohella (*Oncorhynchus nerka*) tekemän testin tulos. Hän ei ilmoita kokeessa käytetyn triklooriguajakolin isomeeriä eikä pH:ta.

Taulukko 4.2.3. Triklooriguajakolin akuuttimyrkyllisyys

3,4,5-	96 h LC 50 mg/l	pH
nuori kirjolohi (<i>S. gairdneri</i>)	0,75	6,4
4,5,6-		
äyriäinen (<i>N. spinipes</i>)	5,2	7,6
punalohi (<i>O. nerka</i>)	1,1	-

Mutageenisuus

Triklooriguajakoli ei osoittautunut mutageeniseksi Amesin *Salmonella* testissä (Boyle et al. 1980).

Bioakkumuloituminen

Landnerin työtovereineen (1977) tekemässä bioakkumuloitumistestissä triklooriguajakoli bioakkumuloitui erittäin nopeasti E-vaiheen jätevedestä kirjolohen maksaan. Tasapainoasema, jossa erityis ja/tai metabolia pitävät aineen konsentraation vakiona, saavutettiin jo kahden viikon kuluttua. Lisäksi huomattiin, että kerääntyminen maksan rasvaan oli paljon tehokkaampaa kuin lihasrasvaan. Triklooriguajakolin puoliintumisaikaksi maksassa arvioitiin 10 vrk.

Taulukko 4.2.4. Triklooriguajakolin kerääntyminen kirjolohkeen 2,5 prosenttiseksi laimennetusta valkaisu-jätevedestä.

jätevesi	koeviikkoa	kudos	µg/g rasvaa
C-vaihe	2	maksa	19
-"-	5	-"-	20
E-vaihe	2	-"-	130
-"-	5	-"-	120
E-vaihe C/D:n	6	-"-	3,8-6,7
jälkeen	11	-"-	25-37
-"-	11	lihas	jälkiä

C/D-vaiheessa 5 % kloorista oli korvattu klooridioksidilla.

Renbergin et al. (1980) salakalla (*Alburnus alburnus*) tekemässä testissä 4,5,6-triklooriguajakoli akkumuloitui pitoisuudesta 10 µg/l nopeasti kalaan, mutta tasapainotilaa ei saavutettu kahden koeviikon aikana. Saatiin samanlainen akkumuloitumis-eliminoitumiskäyrä kuin tetraklooriguajakolille (kuva 4.1.2.).

Kun seeprakaloja (*Brachydanio rerio*) altistettiin 1,7 prosenttisessa kokonaisvalkaisujätevedessä, akkumuloituivat 3,4,5- ja 4,5,6-triklooriguajakoli samassa suhteessa kuin niitä oli valkaisujätevedessä. 3,4,5-isomeeriä oli 1 µg/l ja 4,5,6-isomeeriä 0,1 µg/l. Taulukosta 4.2.5. nähdään, että kalat ovat saaneet detoksikaatiojärjestelmänsä käyttöön muutamassa päivässä, jonka jälkeen pitoisuus on alkanut laskea (Viktor et al. 1980).

Taulukko 3.2.5. Triklooriguajakoli-isomeerien akkumuloituminen seeprakalaan, µg/g tuorepainoa/rasvaa.

	3 vrk	8 vrk	12 vrk
3,4,5-	0,24 3,7	0,11 2,05	0,045 1,2
4,5,6-	0,028 0,44	0,01 -	0,005 -

Paasivirta et al. (1980) määritteli keskisuomalaisista järvistä pyydettyjen hauen, särjen ja eläinplanktonin 4,5,6-triklooriguajakolipitoisuuden ja huomasi sen rikastuvan ravintoketjuun samalla tavoin kuin rasvaan akkumuloituvat biosidit PCB ja DDT.

Taulukko 4.2.6. 4,5,6-triklooriguajakolin pitoisuus luonnosta pyydettyissä eliöissä, ng/g tuorepainoa.

	hauki	särki	plankton
Konnevesi	2,0	0	0
Päijänne	16,4	8,6	1,25
Vatianjärvi	8,39	36,5	8,85

Lindénin (1980) Ruotsin rannikolla tekemässä tutkimuksessa löytyi triklooriguajakolia ahvenen maksasta (Taulukko 4.2.7) huomattavasti enemmän kuin lihaksesta, jossa pitoisuus oli noin 0,002 µg/g tuorepainoa.

Taulukko 4.2.7. Triklooriguajakoli-isomeerien pitoisuus ahvenen maksassa, µg/g tuorepainoa/rasvaa.

näyte- asema	3,4,5-		4,5,6-	
	µg/g tuorep.	µg/g rasvaa	µg/g tuorep.	µg/g rasvaa
42	0,23	12	0,001	0,05
43	0,082	4,7	0,001	0,07
51	0,26	11	0,019	0,81
58	0,07	3,2	0,004	0,2

Landner et al. (1977) sai sellutehtaan läheisyydessä eläneen ahvenen maksan triklooriguajakolipitoisuudeksi 11,5 µg/g rasvaa. Hauen maksassa oli noin 2,0 µg/g rasvaa triklooriguajakolia. Eteläisen Saimaan hauista löytyi jälkiä 3,4,5- isomeeristä (Simpura 1978b).

Itämeren simpukassa (*Macoma baltica*) oli 3,4,5-isomeeriä noin 10 ng/g tuorepainoa ja 4,5,6-isomeeriä alle 4 ng/g (Lindén 1980). Päijänteeltä kerätyissä simpukoissa (*Anodonta piscinalis*) 4,5,6-triklooriguajakolipitoisuus oli 13,2 ng/g tuorepainoa (Paasivirta et al. 1980).

Hajoaminen

Mikro-organismien aiheuttama hajoaminen oli erittäin hidasta: vain 0,8 µg/mg biomassaa/vrk laboratorioissa suoritetussa kokeessa (Müller et al. 1977).

4.3 DIKLOORIGUAJAKOLI

Diklooriguajakoleista ei ole saatavissa paljonkaan tietoja. Valkaisujätevedet sisältävät eniten sen 4,5-isomeeriä ja vaikuttaa siltä, että se hajoaa melko nopeasti vesiekosysteemissä (Salkinoja-Salonen et al. 1980).

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Lindström ja Nordin (1976) löysivät sulfaattisellutehtaan mäntymassan valkaisuun sekä C- että E-vaiheen vesistä diklooriguajakolin kolmea isomeeriä. Suomalaiset tutkijat ovat määrittäneet 4,5-diklooriguajakolipitoisuuksia koivu- ja mäntymassan valkaisuvesistä. Salkinoja-Salosen työryhmän (1980) tutkimuksessa se osoittautui valkaisu-jätevesien yleisimmäksi klooriguajakoliksi.

Taulukko 4.3.1. 4,5-diklooriguajakolin pitoisuus sulfaattisellutehtaiden valkaisuvesissä (1. Simpura 1978a ja 1978b, 2. Holmbom & Lehtinen 1980, 3. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 4. Voss et al. 1980).

sellu	vaihe	µg/l	g/ts	lähde
koivu	E	129,2	0,78	1.
"-	kok. valk.	23,5	1,25	1.
koivu	C/D	+	+	1.
"-	E	+	+	1.
"-	kok. valk.	77,5	4,1*	1.
mänty	C	28,1	0,75*	1.
"-	E	246,1	1,4*	1.
"-	kok. valk.	35,8	2,1*	1.
koivu	E	370	6,6*	2.
mänty	E	120	1,6*	2.
koivu	C/D		0,5*	3.
"-	E		6	3.
koivu	C		2	3.
mänty	C/D		9	3.
"-	E		5	3.
havupuu	C		1,634	4.
"-	E		3,768	4.
lehtipuu	C		-	4.
"-	E		1,416	4.

- ei havaittu

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien mukaan

Pitoisuus vesistössä

Toivanen ja Harjula (1981) eivät löytäneet diklooriguajakolia Päijännettä ja sen lähivesiä tutkiessaan muualta kuin Jämsänjoesta, missä sitä oli 0,12-0,43 µg/l. Salkinoja-Salosen työryhmä (1981) ei löytänyt 4,5-diklooriguajakolia käytännöllisesti katsoen lainkaan sulfaattisellutehtaiden läheisyydestä.

Sedimentistä diklooriguajakoleja ei ole löydetty yhdessäkään tutkimuksessa.

Akuuttimyrkyllisyys

Salkinoja-Salosen et al. (1980) tutkimuksen mukaan 4,5-diklooriguajakoli on vesikirpulle yhtä myrkyllinen kuin 2,4-dikloorifenoli, mutta miltäjoonakalalle ja bakteerille myrkyllisempi. Taulukossa 4.3.2. on 4,5-dikloorifenolin akuuttimyrkyllisyys eri lajeille pH:ssa 7,0.

Taulukko 4.3.2. 4,5-diklooriguajakolin toksisuus.

		mg/l
Pseudomonas putida	inhibiito	3,1-6,2
Daphnia magna	24 h LC 50	3,1-6,2
Poeticilia reticulata	96 h LC 50	4,8

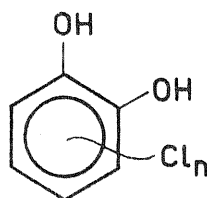
Bioakkumuloituminen

Landner et al. (1977) havaitsi diklooriguajakolin bioakkumuloituvan E-vaiheen jätevedestä kirjolohen (*Salmo gairdneri*) maksaan. Samoin tehtaan läheisyydestä pyydettyjen ahventen maksassa oli diklooriguajakolia.

Hajoaminen

On todennäköistä, että 4,5-diklooriguajakoli hajoaa vesistössä mahdollisesti mikrobien vaikutuksesta 3,4-dikloorikatekoliksi (Salkinoja-Salonen et al. 1980).

5. K L O O R I K A T E K O L I T



Kloorikatekoleissa on kaksi vierekkäistä hydroksyyli ryhmää sekä yksin tai useampia klooriatomeja bentseenirenkaaseen kiinnittyneinä. Kloorikatekolit muodostavat kahdeksan yhdisteen sarjan. Monokloorikatekoleja ei ole löydetty valkaisu-jätevesistä. Tärkeimmät isomeerit valkaisu-jätevesissä ovat 3,4-di-, 3,4,5-tri- ja tetrakloorikatekoli.

Lindström ja Nordin (1976) havaitsivat kloorattujen katekolien konsentraation suuremmaksi klooraus- kuin alkalivaiheen jätevedessä. He arvelivat tämän johtuvan katekolien suhteellisen hyvästä vesiliukoisuudesta, jolloin ne liukenevat happameen kloorausliuokseen. Ainakin parissa tutkimuksessa on alkalivaiheen jätevesistä löydetty suurempia kloorikatekolipitoisuuksia kuin kloorausvaiheesta (Salkinoja-Salonen et al. 1980, Holmbom & Lehtinen 1980).

Kloorikatekolit ovat valkaisu-jätevesien hallitsevia kloorattuja fenoleita (Salkinoja-Salonen et al. 1980, Voss et al. 1980, 1981a ja 1981b). Niiden toksisuudesta, bioakkumuloitumisesta, hajoamisesta, mutageenisuudesta jne. on kuitenkin erittäin vähän tietoja.

5.1 TETRAKLOORIKATEKOLI

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Tetrakloorikatekolia on lähes aina löydetty enemmän klooraus- kuin alkalivaiheen jätevedestä, mitä pidetään luonteenomaisena katekoleille.

Pitoisuus vesistössä

Tetrakloorikatekolin määrä parin kilometrin etäisyydellä sellutehtaalta oli sama kuin laimentamattomassa jätevedessä, noin 4 µg/l. Se onkin luultavasti muiden valkaisu-jätevedessä esiintyvien organoklooriyhdisteiden hajoamistuote (Salkinoja-Salonen et al. 1980).

Taulukko 5.1.1. Tetrakloorikatekolin pitoisuus sulfaattisellutehtaiden valkaisu-jätevesissä (1. Lindström & Nordin 1976, 2. Holmbom & Lehtinen 1980, 3. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 4. Voss et al. 1980, 5. Knuutinen et al. 1980).

sellu	vaihe	µg/l	g/ts	lähde
mänty	C	32	1,6	1.
-"-	E	42	0,9	1.
mänty	C/D	520	9,3*	2.
-"-	E	230	3,1*	2.
koivu	C/D	270	7,0*	2.
-"-	E	150	2,7*	2.
koivu	C/D		0,7	3.
-"-	E		0,2	4.
koivu	C		0,5	3.
-"-	E		0,2	3.
mänty	C/D		0,3	3.
-"-	E		0,3	3.
havupuu	C		5,515	4.
-"-	E		0,276	4.
lehtipuu	C		0,178	4.
-"-	E		-	4.
	C	15		5.

- ei havaittu

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien mukaan

Pitoisuus sedimentissä

Salkinoja-Salosen et al. (1980) tekemässä tutkimuksessa kloorikatekolit ovat hallitsevia sedimentissä sellutehtaan lähellä. Kloorikatekolin määrä vaihteli 2-6 µg/g kuivaa sedimenttiä, mistä suurin osa oli tetrakloorikatekolia. Se saattaa muodostua muista klooratuista yhdisteistä sedimentissä mahdollisesti mikrobien toiminnan tuloksena. Vaikuttaa siltä, että tetrakloorikatekoli on melko pysyvä metaboliatuote ja se säilyy siten sedimentissä hyvin pitkän aikaa. Paasivirran työryhmä (1980) on määrittänyt keskisuomalaisten järvien sedimentin tetrakloorikatekolipitoisuuden arvoksi, ng/g kuivaa sedimenttiä, seuraavaa:

Konnevesi	3,22
Päijänne	13,9
Vatianjärvi	340

Akuuttimyrkyllisyys

Kloorikatekoleille on tehty suhteellisen vähän toksisuustestejä. Kuitenkin jo vuonna 1968 Servizin työryhmä arveli valkaisujätevesien sisältävän kloorikatekoleja. Ryhmä julkaisikin ensimmäiset tetrakloorikatekolin myrkyllisyysarvot kalojen poikasilla. Myös myrkyllisyyttä *N. spinipes*-äyriäiselle on tutkittu murtovedessä (pH 7,6) (Renberg et al. 1980). Kummassakin tutkimuksessa saatiin jyrkkä kuolleisuuskäyrä.

Taulukko 5.1.2. Tetrakloorikatekolin akuuttitoksisuus (1. Servizi et al. 1968, 2. Voss et al. 1981a, 3. Renberg et al. 1980).

	96 h LC 50 mg/l	lähde
<i>Oncorhynchus goriscus</i> (kyttyrälöhi)	0,25	1.
<i>Oncorhynchus nerka</i> (punalöhi)	0,85	1.
<i>Salmo gairdneri</i> (kirjolöhi)	0,4	2.
<i>Nitocra spinipes</i> (äyriäinen)	3,3	3.

Bioakkumuloituminen

Landnerin et al. (1977) E-vaiheen jätevedessä suorittamassa bioakkumuloitumistestissä löytyi vähän tetrakloorikatekolia kirjolohen maksasta. Simpura (1978b) määrittä eteläiseltä Saimaalta pyydettyjen kalojen tetrakloorikatekolipitoisuuden lihaksen ja maksan rasvassa. Kuten taulukosta 5.1.3. nähdään, ei etäisyys tehtaalta vaikuttanut pitoisuuteen. Tetrakloorikatekoli on mahdollisesti muiden kloorattujen fenoliyhdisteiden, esim. pentakloorifenolin ja tetraklooriguajakolin, metaboliitti kalassa. Tällöin ei olekaan kysymys ensisijaisesti sen akkumuloitumisesta kalaan vaan muiden yhdisteiden hajoamisesta kalassa.

Taulukko 5.1.3. Tetrakloorikatekolin pitoisuus kalassa.

etäisyys tehtaalta	µg/g rasvaa	
	lihas	maksa
1 km	0,40	0,76
15 km	0,33	1,10
30 km	1,13	1,03

Tetrakloorikatekolipitoisuuksia keskisuomalaisten järvien eri trofiataseilla määrittänyt Paasivirran työryhmä (1980) toteaa, ettei se rikastu vesiekosysteemin ravintoketjuun, vaan absorboituu voimakkaasti planktoniin ja sedimenttiin.

Taulukko 5.1.4. Tetrakloorikatekolin pitoisuus eri trofiataseilla, ng/g tuorepainoa.

	Konnevesi	Päijänne	Vatianjärvi
hauki	3,99	10,2	15,0
särki	4,37	11,9	23,8
simpukka	2,69	5,09	-
järvisieni	7,30	7,24	6,84
plankton 100 μ m	0	4,10	78,5
plankton 25 μ m	15,1	8,58	108

5.2 TRIKLOORIKATEKOLI

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Trikloorikatekolilla on kaksi isomeeriä, joita kumpaakin on löydetty valkaisu-jätevesistä. 3,4,5-isomeeri on yleisempi. Esim. Knuutinen et al. (1980) määritteli C-vaiheen jätevedestä 30 μ g/l 3,4,5-trikloorikatekolia ja vain 3 μ g/l 3,4,6-isomeeriä.

Taulukossa 5.2.1. on eri tutkimusten tuloksia. Salkinoja-Salosen työryhmän tulokset poikkeavat muiden tutkijoiden tuloksista. Työryhmä ei ole löytänyt trikloorikatekolia lainkaan C-vaiheen jätevedestä, kun se muilla esiintyy pääasiassa juuri kloorausvaiheessa.

Taulukko 5.2.1. Trikloorikatekolin pitoisuus sulfaattiselutehtaiden valkaisu-jätevesissä (1. Lindström & Nordin 1976, 2. Holmbom & Lehtinen 1980, 3. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 4. Voss et al. 1980, 5. Knuutinen et al. 1980).

sellu	vaihe	μ g/l	g/ts	lähde
mänty	C	101	3,6	1.
-''-	E	+	+	1.
mänty	C/D	450	8,1*	2.
-''-	E	170	2,3*	2.
koivu	C/D	290	7,5*	2.
-''-	E	30	0,5*	2.
koivu	C/D		-	3.
-''-	E		1	3.
koivu	C		-	3.
-''-	E		0,2	3.
mänty	C/D		-	3.
-''-	E		1	3.
havupuu	C		11,323	4.
-''-	E		0,312	4.
lehtipuu	C		0,837	4.
-''-	E		-	4.
?	C	33		5.

- ei havaittu

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien mukaan

Pitoisuus vesistössä

Salkinoja-Salonen et al. (1980) on löytänyt vähäisiä määriä 3,4,5-trikloorikatekolia sellutehtaan alapuolisesta vesistöstä.

Akuuttimyrkyllisyys

Kanadalaisessa tutkimuksessa (Voss et al. 1981a) on saatu tuloksia, joiden mukaan C-vaiheen jäteveden pääasiallinen myrkyllisyyden aiheuttaja olisi 3,4,5-trikloorikatekoli. Sen 96 h LC 50 arvoksi arvioitiin 0,89 mg/l.

Mutageenisuus

3,4,5-trikloorikatekoli ei ollut mutageeninen suomalaisten suorittamassa Amesin Salmonella testissä (Räsänen et al. 1977).

Bioakkumuloituminen

E-vaiheen jätevedessä suoritettussa bioakkumuloitumiskokeessa kirjolohen maksan rasvasta löytyi vähän trikloorikatekolin kahta isomeeriä. Samoin sellutehtaan läheisyydessä eläneen ahvenen maksasta löytyi hyvin vähän trikloorikatekolia (Landner et al. 1977).

5.3 DIKLOORIKATEKOLI

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Dikloorikatekolia voidaan pitää kloorivalkaisun yhtenä päätuotteena. Salkinoja-Salosen et al. (1980) mukaan 3,4-dikloorikatekoli oli valkaisu-jätevesissä runsaimmin esiintyvä kloorattu fenoli. Suurin osa niistä oli E-vaiheen vesissä. Kanadalaisen työryhmän (Voss et al. 1981a ja 1981b) tutkimuksissa dikloorikatekoli oli erittäin merkittävä C-vaiheen jäteveden komponentti. Suomalaisessa tutkimuksessa (Holmbom & Lehtinen 1980) dikloorikatekolia on löytynyt mäntymassan valkaisussa lähinnä E-vaiheen vesistä ja koivumassan valkaisussa pääosa C-vaiheesta.

Pitoisuus vesistössä

Salkinoja-Salosen työryhmä on luultavasti ainoa, joka on määrittänyt dikloorikatekolipitoisuuksia vesistössä. Järvivedessä yli 90 % kloorikatekoleista tunnistettiin 3,4-dikloorikatekoliksi. Sen pitoisuus parin kilometrin etäisyydellä tehtaalta oli suhteellisen suuri, keskimäärin 10-50 µg/l, mikä vastaa 1/10 - 1/5 laimentamatonta jätevettä. 3,4-dikloorikatekoli saattaa olla 4,5-diklooriguajakolin, valkaisu-jätevesien yleisen klooriguajakolin hajoamistuote, mikä selittäisi sen runsautta vesistössä. Työryhmän tulokset taulukossa 5.3.2.

Akuuttimyrkyllisyys

Servizi et al. (1968) arveli kloorikatekolin olevan valkaisu-jätevesien

toksisia yhdisteitä ja määrittä 3,4-dikloorikatekolin myrkyllisyyden punalohen poikaselälle (*Oncorhynchus nerka*), tuloksena 96 h LC 50 2,7 mg/l.

Taulukko 5.3.1. Dikloorikatekolin pitoisuus sulfaattisellutehtaiden valkaisu-jätevesissä (1. Lindström & Nordin 1976, 2. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 3. Holmbom & Lehtinen 1980, 4. Voss et al. 1980, 5. Knuutinen et al. 1980).

sellu	vaihe	µg/l	g/ts	lähde
mänty	C	+	+	1.
-''-	E	+	+	1.
mänty	C/D		50	2.
-''-	E		80	2.
koivu	C/D		25	2.
-''-	E		170	2.
koivu	C		6	2.
-''-	E		37	2.
mänty	C/D	50	0,9*	3.
-''-	E	200	2,7*	3.
koivu	C/D	140	3,6*	3.
-''-	E	40	0,7*	3.
havupuu	C		16,568	4.
-''-	E		-	4.
lehtipuu	C		3,603	4.
-''-	E		-	4.
	C	20		5.

- ei havaittu

* laskettu julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien mukaan

Taulukko 5.3.2. Kloorattujen katekolin pitoisuus sulfaattisellutehtaan jätevesiä vastaanottavassa vesistössä (noin 90 % 3,4-dikloorikatekolia loput 3,4,5-trikloori- ja tetrakloorikatekolia).

etäisyys tehtaalta km	päällyysvesi µg/l	alusvesi µg/l
1	29-197 0,15-9 0-3,6	0-172 0-7,7 0-46
10	9,1	0,1

Mutageenisuus

Yksikään dikloorikatekolin isomeereistä, 3,4-, 3,5- ja 3,6-dikloorikatekoli, ei osoittanut mutageenista aktiivisuutta Amesin Salmonella-testissä (Räsänen et al. 1977).

6. MUITA KLOORATTUJA FENOLIJOHDOKSIA

Das et al. (1969) osoitti epäsuorasti sulfaattisellutehtaan havupuumassan kloorausvaiheen jätevedestä tetrakloori-o-bentsokinonin (o-kloranii-

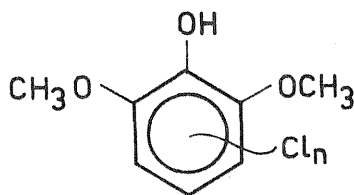
li) ja totesi sen erittäin myrkylliseksi lohelle (*Salmo salar*). Sitä ei ole löydetty myöhemmissä tutkimuksissa valkaisu-jätevesistä. Rogers (1973) määritteli sulfaattiselutehtaan jätevedestä triklooriveratrolin (trikloori-o-dimetoksibentseeni), joka on kuitenkin syntynyt joko triklooriguajakolista tai trikloorikatekolista metylaatiolla diatsometaanin kanssa.

Lindström ja Nordin (1976) löysivät jälkiä vanilliini johdoksesta, monoklooripropiovanilloni, mäntymassan valkaisun sekä C- että E-vaiheen vedestä. Voss et al. (1981b) ilmoitti kloorattujen vanilliinien, syringolien ja syringialdehydien olevan uusia lehtipuusellun valkaisu-jätevesistä löydettyjä runsaasti esiintyviä yhdisteitä. Useat suomalaiset tutkijat (Simpura 1978a ja 1978b, Holmbom & Lehtinen 1980, Salkinoja-Salonen et al. 1980) ovat kuitenkin jo aiemmin raportoineet kloorisyringolien (klooratut 2,6-dimetoksifenolit) esiintymisestä.

Sulfiittiselutehtaan kokonaisvalkaisu-jätevedestä on löydetty kloorattu- ja trihydroksibentseenejä sekä dikloori-dihydroksimetoksibentseeniä (Carlberg et al. 1980).

Näiden vastikään valkaisu-jätevesissä havaittujen kloorautuneiden fenoli-johdosten ominaisuuksista, kulkeutumisesta, hajoamisesta, myrkyllisyydestä jne. ei ole tutkimuksia, paitsi Simpuran ja Salkinoja-Salosen et al. 2,6-dimetoksifenoleille tekemät sekä Carlbergin et al. suorittamat mutageenisuustestit trihydroksidibentseeneille.

6.1 KLOORATUT 2,6-DIMETOKSIFENOLIT



Kloorattuja 2,6-dimetoksifenoleita (syringoleja) syntyy lähinnä vain lehtipuumassaa valkaistaessa. Ne saavat alkunsa lehtipuuligniinille tyypillisestä fenyylipropaniysiköstä (Gierer 1970).

3,4,5-trikloori - 2,6-dimetoksifenoli

Taulukossa 6.1.1. on trikloori-2,6-dimetoksifenolin pitoisuuksia sulfaattiselutehtaiden jätevesissä.

Pitoisuus vesistössä

Eteläisen Saimaan alusvesinäytteissä oli 3,4,5-trikloori-2,6-dimetoksifenolia noin 1 km:n päässä sellutehtaalta 0,13 µg/l ja 3 km:n päässä 0,04 µg/l (Simpura 1978b). Samanlaisia pitoisuuksia on löytynyt myös Salkinoja-Salonen et al. (1980) vesistönäytteistä (Taulukko 6.1.2.).

Akuuttimyrkyllisyys

3,4,5-trikloori-2,6-dimetoksifenolin toksisuus on määritetty vesikirpulle (*Daphnia magna*) ja miljoonakalalle (*Poecilia reticulata*) pH:ssa

7,0 (Salkinoja-Salonen et al. 1980):

Daphnia magna	24 h LC 50	3,1 - 6,2 mg/l
Poecilia reticulata	96 h LC 50	3,4 "

Taulukko 6.1.1. Trikloori-2,6-dimetoksifenolin pitoisuus valkaisu-jätevesissä (1. Simpura 1978a ja 1978b, 2. Holmbom & Lehtinen 1980, 3. Salkinoja-Salonen et al. 1980, 4. Voss et al. 1980).

sellu	vaihe	µg/l	g/ts	lähde
koivu	E	77,7	0,47	1.
-"-	kok. valk.	24,3	1,32	1.
koivu	C/D	72,5	1,9*	1.
-"-	E	342,1	2,1*	1.
-"-	kok. valk.	60,1	3,2*	1.
mänty	C	12,1	0,3*	1.
-"-	E	20,7	0,1*	1.
-"-	kok. valk.	7,7	0,5*	1.
koivu	C	60	1,5*	2.
-"-	E	210	3,8*	2.
koivu	C/D		0,08	3.
-"-	E		0,6	3.
koivu	C		0,2	3.
-"-	E		2	3.
lehtipuu	C		0,047	4.
-"-	E		1,405	4.

* laskettu kyseisessä julkaisussa ilmoitettujen jätevesimäärien perusteella

Taulukko 6.1.2. Trikloori-2,6-dimetoksifenolin pitoisuus vesistössä.

etäisyys tehtaalta km	päällysvesi µg/l	alusvesi µg/l
1	0,2 - 0,5	0,03-12,8
	0,02- 0,2	0,1-0,6
8	0,02	0,0

3,5-dikloori-2,6-dimetoksifenoli

Simpura (1978b) on löytänyt suomalaisen sulfaattisellutehtaan valkaisu-jätevesistä 3,5-dikloori-2,6-dimetoksifenolia seuraavan taulukon mukaisesti.

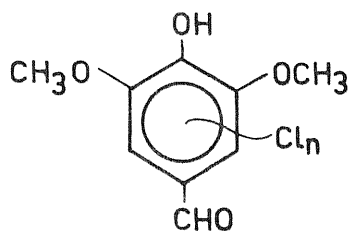
Taulukko 6.1.3. 3,5-dikloori-2,6-dimetoksifenolin pitoisuus valkaisu-jätevesissä.

sellu	vaihe	µg/l	g/ts
koivu	C/D	22,4	0,6*
-"-	E	117,1	0,7*
-"-	kok. valk.	7,4	0,06*
mänty	C	49,0	1,3*
-"-	E	7,2	0,04*
-"-	kok. valk.	14,1	0,8*

* laskettu kyseisessä julkaisussa

Vesistönäytteistä ei löydetty dikloori-2,6-dimetoksifenolia.

6.2 KLOORISYRINGYYLIALDEHYDIT

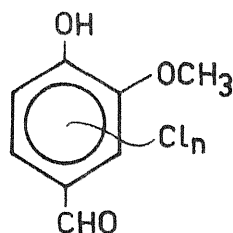


Kanadalaisten sulfaattisellutehtaiden lehtipuumassan E-vaiheen jätevedestä on löytynyt huomattavasti 2,6-dimetoksifenolin kloorautuneita aldehydejä eli kloorisyringyylialdehydejä (Voss et al. 1980).

Taulukko 6.2.1. Kloorisyringyylialdehydien pitoisuus valkaisu-jätevesissä g/ts

sellu	vaihe	monokloori-	dikloori-
lehtipuu	C	-	0,211
"	E	0,832	2,379

6.3 KLOORIVANILLIINIT

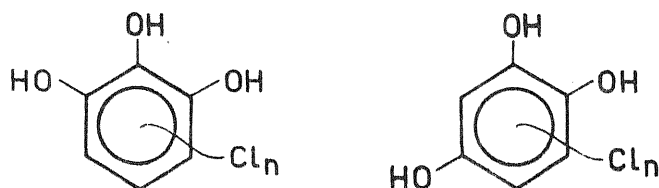


Vossin työryhmän (1981a ja 1981b) mukaan sulfaattisellutehtaan havupuu-sellun E-vaiheen jätevedessä olivat pääasialliset kloorautumistuotteet klooriguajakolien ohella kloorivanilliinit. Myös lehtipuumassan valkaisu E-vaiheen jätevedessä oli kloorivanilliineja.

Taulukko 6.3.1. Kloorivanilliinien pitoisuus valkaisu-jätevesissä g/ts (Voss et al. 1980).

Sellu	vaihe	6-kloori-	5,6-dikloori-	muut dikloori-
havupuu	C	-	-	0,457
"	E	5,491	7,084	1,531
lehtipuu	C	0,226	-	0,35
"	E	3,588	1,24	+

6.4 KLOORATUT TRIHYDROKSIBENTSEENIT



Carlbergin työryhmä (1980) löysi sulfiittisellutehtaan kokonaisvalkaisu-

jätevedestä trihydroksibentseenjä: mono-, di- ja trikloori-1,2,3,-trihydroksibentseeni sekä mono-, di- ja trikloori-1,2,4-trihydroksibentseeni. Niiden konsentraatio oli samaa suuruusluokkaa kuin kloorikatekolin konsentraatio samassa näytteessä.

Amesin Salmonella-testissä kloorautumaton 1,2,3-trihydroksibentseeni oli lievästi mutageeninen. Samoin trikloori-1,2,3- ja trikloori-1,3,5-trihydroksibentseeni olivat lievästi mutageenisia. Huomataan, että testatuista yhdisteistä vain trikloori-1,2,3,-trihydroksibentseeniä oli valkaisujätevedessä.

Multihydroksibentseenit ovat alttiimpia kemiallisiin reaktioihin ja vesiliukoisempia kuin lipofiilisemmät guajakolit. Onkin luultavaa, että ne hajoavat ympäristössä biologisen toiminnan ja kemiallisten reaktioiden vaikutuksesta helpommin kuin eliöihin rikastuvat guajakolit.

7. HARTSIHAPOT

Hartsihapot ovat diterpeenirakenteisia monokarboksyylihappoja, jotka ovat tärkeitä puun komponentteja. Puun luonnolliset hartsihapot, palustriini-, levopimaari ja mesabietiinihappo, ovat pysymättömiä ja muuttuvat sellun keiton aikana tai spontaanisti hapettuen tai isomeroituen pysyvämmiksi yhdisteiksi, kuten abietiini- ja dehydroabietiinihapoksi (Castren et al. 1980). Hartsihapot saadaan suurimmaksi osaksi liuotettua sellusta valkaisua edeltävissä vaiheissa. Kuitenkin pieni osa on mukana vielä valkaisuvaiheessa, missä ne kloorautuvat, muuttuvat toisiksi yhdisteiksi tai siirtyvät muuttumattomina valkaisujätevedeen. Ainoastaan kestävimät hartsihapot säilyvät kloorausvaiheen voimakkaan hapettavissa olosuhteissa. Kloorautumattomia hartsihappoja oli normaalisti vähemmän kuin 1 mg/l kanadalaisten sulfaattiselutehtaiden E-vaiheen jätevedessä. Yleisimpiä hartsihappoja olivat dehydroabietiinihappo ja sen kloorautumistuotteet (Leach & Thakore 1975).

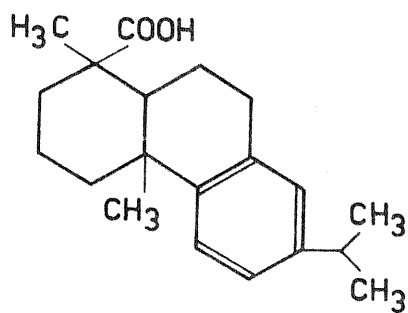
Puunjalostusteollisuudesta peräisin olevat hartsihapot havaittiin kaloille myrkyllisiksi jo 1930-luvulla. Hagmanin (1936) mukaan hartsihapot ovat myrkyllisiä, jos niiden pitoisuus ylittää 1 mg/l. Testattaessa hartsihappojen suoloilla *Daphnia pulex* saatiin 4 h LC 50-arvoksi 2 mg/l, kun pH oli suhteellisen korkea 8,2 (Mäenpää et al. 1968).

Oikarin työryhmä (1980) tutki hartsihappojen leviämistä ja bioakkumuloitumista kaloihin sulfaattiselutehtaan alapuolisessa vesistössä. Aineiden pitoisuudet vedessä pienenivät yleensä 75-90 % lähimmän 2-3,5 km:n matkalla purkupaikalta lähtien. Noin 1 km:n päässä purkupuutkesta pyydettyjen ahventen (*Perca fluviatilis*) veri-plasmassa oli hartsihappojen kokonaismäärä 116 µg/g kuivapainoa ja sapessa 37, kun kokonaispitoisuus vedessä oli 12 µg/l. Hartsihapot akkumuloituvat kaloihin yllättävän suurina pitoisuuksien verrattuna vedessä olleisiin pieniin hartsihappopitoisuuksiin. Tämän perusteella voidaan odottaa erilaisia hartsihappojen aiheuttamia metabolisia subleetaalivaikutuksia kaloissa.

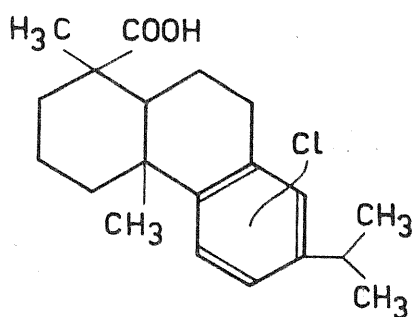
7.1 DEHYDROABIETIINIHAPPO

Pitoisuus valkaisujätevedessä

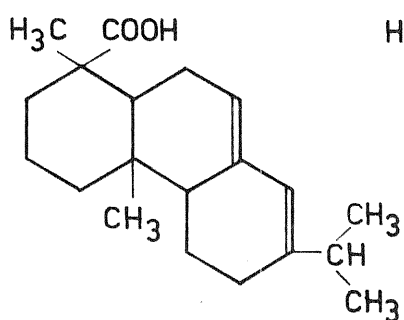
Dehydroabietiinihappo oli Holmbomin ja Lehtisen (1980) tekemässä tutki-



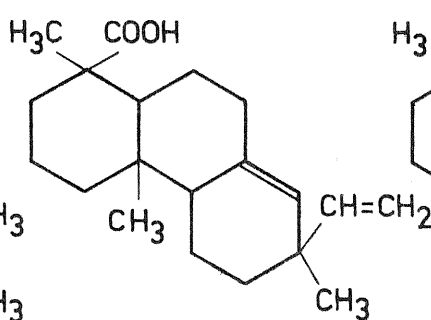
Dehydroabietiinihappo



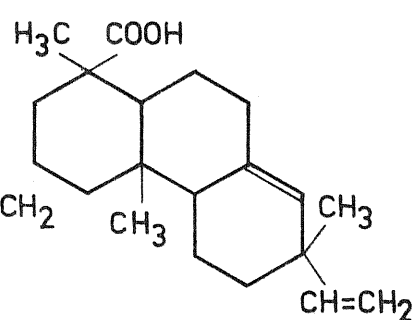
Monoklooridehydroabietiinihappo



Abietiinihappo



Pimaarihappo



Isopimaarihappo

Kuva 7.1. Valkaisujätevesissä esiintyviä hartsihappoja.

mukassa valkaisuvesissä runsaimmin esiintyvä kloorautumaton hartsi-happo.

Taulukko 7.1.1. Dehydroabietiinihapon pitoisuus suomalaisen sulfaattisellutehtaan valkaisu-jätevesissä.

sellu	vaihe	µg/l	g/ts
mänty	C/D	140	2,5
—"	E	100	1,4
koivu	C/D	80	2,1
—"	E	30	0,54

Pitoisuus vesistössä

Suomalaisessa tutkimuksessa (Oikari et al. 1980) dehydroabietiinihappo osoittautui sulfaattisellutehtaan jätevesien pysyvimmäksi hartsihapoksi. Sen pitoisuus oli vielä 6 km:n päässä purkupaikalta yli 1 µg/l.

Pitoisuus sedimentissä

Superior järven Nipigon lahdella Kanadassa vaihteli dehydroabietiinihapon pitoisuus sedimentin pintakerroksessa 5-100 µg/g kuivaa sedimenttiä sulfaattisellutehtaan jäteveden purkupaikalla ja noin 3 km:n etäisyydellä siitä (Brownlee et al. 1977).

Akuuttimyrkyllisyys

Hartsihappojen toksisuus kasvaa huomattavasti pH:n aletessa, esim. pH:ssa 6,4 liuos, joka sisältää 5 mg/l dehydroabietiinihappoa, on paljon myrkyllisempi kuin 10 mg/l pH:ssa 7,5 (Leach & Thakore 1976). Seuraavassa taulukossa on myrkyllisyysarvoja nuorelle kirjolohelle (*Salmo gairdneri*), hopealohelle (*Onchorhynchus kisutch*) ja punalohelle (*O. nerka*). Eri laboratorioissa on saatu hieman toisistaan poikkeavia toksisuusarvoja, johon tuen koeolosuhteiden, esim. pH:n erilaisuudesta.

Taulukko 7.1.2. Dehydroabietiinihapon akuuttitoksisuus (1. Leach & Thakore 1976 ja 1977, 2. Savis et al. 1975).

	96 h LC 50 mg/l	pH	lähde
kirjolohi	1,1	7,0	1.
kirjolohi	1,03-1,74	6,9-9,0	2.
hopealohi	0,75	-	1.
hopealohi	1,38-1,76	7,0-7,2	2.
punalohi	1,38-2,14	7,1-7,7	2.

Subletaalimyrkyllisyys

Iwana et al. (1976) seurasi hematologisia muutoksia hopealohella dehydroabietiinihappopitoisuudessa 0,75 mg/l. Jo 24 koetunnin jälkeen oli valkosolujen määrä laskenut huomattavasti ja 48 tunnin kuluttua havaittiin voimakas veren hyytymistäipumuksen heikkeneminen. Kumpaakin havaintoa voidaan pitää fysiologisen stressivaikutuksen indikaattorina.

Mutageenisuus

Dehydroabietiinihappo osoitti lievää mutageenista aktiivisuutta japanilaisessa tutkimuksessa *Bacillus subtilis*ella testattaessa (Kinae et al. 1981a). Sitä vastoin Amesin *Salmonella* testissä oli tulos negatiivinen (Westman et al. 1979).

Bioakkumuloituminen

Dehydroabietiinihappoa löytyi Kanadassa Nipigon lahdelta sellutehtaan läheisyydestä pyydetyistä kaloista: *Perca flavescens*, *Catostomus commersoni* ja *C. catostomus*. DHAA:n pitoisuuksia ei kuitenkaan määritetty (Brownlee et al. 1977). Samoin suomalaisessa tutkimuksessa (Oikari et al. 1980) sulfaattisellutehtaan jätevesien purkupaikan läheltä (n. 1 km) pyydettyjen ahventen (*Perca fluviatilis*) plasmassa ja sapessa oli runsaasti dehydroabietiinihappoa. Plasmassa oli 22 ja sapessa 17 µg/g kuivapainoa sekä ympäröivässä vedessä 7 µg/l dehydroabietiinihappoa. Samassa tutkimuksessa altistettiin kirjolohia (*Salmo gairdneri*) eri etäisyyksillä tehtaalta 2-10 vuorokautta. Kalan sappinesteessä voitiin todeta olevan selvästi mitattavia määriä dehydroabietiinihappoa aina 6 km:n etäisyydelle asti. Lähempänä tehdasta hartsihappojen todettiin rikastuvan veriplasmaan 40-60 kertaisina ja sappeen 70-130 kertaisina pitoisuuksina ympäröivään veteen verrattuna.

Hajoaminen

Suurin osa hartsihapoista hajoaa melko nopeasti, mutta aromaattisen rengasrakenteen vuoksi dehydroabietiinihappo on pysyvämpi kuin muut hartsihapot. Sen puoliintumisaika sedimentissä on jopa 21 vuotta ja vedessä 43 vuorokautta. Pääasiallinen dehydroabietiinihapon poistumismekanismi vesipatsaassa on hajoaminen luultavasti mikrobien vaikutuksesta (Brownlee et al. 1977). Laboratoriossa suoritettussa kokeessa dehydroabietiinihapon hajoaminen mikro-organismien vaikutuksesta oli 18 µg/mg biomassa/vrk (Müller et al. 1977).

7.2 MONO- JA DIKLOORIDEHYDROABIETIINIHAPPO

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Kloorattujen dehydroabietiinihappojen määrä valkaisu-jätevedessä saattaa riippua siitä, miten tehokkaasti hartsihappojen suolat on pesty massasta ennen kloorausvaihetta (Müller et al. 1977). Seuraavassa taulukossa on mono- ja diklooridehydroabietiinihapon pitoisuuksia suomalaisen ja kanadalaisten sulfaattisellutehtaiden jätevesissä.

Akuuttimyrkyllisyys

Hartsihappojen toksisuus kasvaa pH:n laskiessa välillä 7,5-6,4, mikä ilmaisee ionisoitumattoman hapon olevan myrkyllisempää kuin vastaavat Na-suolat. Leach ja Thakore (1975) ovat määrittäneet mono- ja diklooridehydroabietiinihapon myrkyllisyyden nuorelle kirjolohelle. Kummankin yhdisteen 96 h LC 50-arvo pH:ssa 6,4 oli 0,6 mg/l.

Taulukko 7.2.1. Kloorattujen dehydroabietiinihappojen pitoisuus valkaisu-jätevesissä (1. Holmbom & Lehtinen 1980, 2. Leach & Thakore 1975).

sellu	vaihe	mono-		di-		lähde
		$\mu\text{g/l}$	g/ts	$\mu\text{g/l}$	g/ts	
mänty	C/D	10	0,2	10	0,2	1.
"	E	440	6,0	600	8,1	1.
koivu	C/D	10	0,3	10	0,3	1.
"	E	180	3,2	190	3,4	1.
havupuu	E	ND-4300	10-70	ND-3500	10-40	2.

ND= ei havaittu

Mutageenisuus

Mono- ja diklooridehydroabietiinihappo antoivat negatiivisen tuloksen Amesin Salmonella testissä, joten ne eivät olleet mutageenisia (Nestmann et al. 1979).

Hajoaminen

Yleisesti voidaan todeta, että puun luonnolliset uuteaineet ovat biologisesti paljon helpommin hajoavia kuin niiden klooratut johdokset. Niinpä mikro-organismien aiheuttama dehydroabietiinihapon hajoaminen oli 18 $\mu\text{g/mg}$ biomassa/vrk, mutta sen monokloori-johdoksen vain 4,7 ja dikloori-johdoksen vieläkin vähemmän, 1,7 $\mu\text{g/mg}$ biomassa/vrk (Müller et al. 1977).

7.3 ABIETIINI-, PIMAARI- JA ISOPIMAARIHAPPO

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Dehydroabietiinihapon ja sen kloorautumistuotteiden lisäksi suomalaisen sulfaattisellutehtaan valkaisu-jätevesistä löydettyjä muita hartsihappoja ovat abietiini-, pimaari- ja isopimaarihappo (Holmbom & Lehtinen 1980).

Taulukko 7.3.1. Hartsihappojen pitoisuus valkaisu-jätevedessä, $\mu\text{g/l}$.

hartsihappo	mäntysellu		koivusellu	
	C/D	E	C/D	E
abietiini-	10	100	40	20
pimaari-	100	110	20	40
isopimaari-	20	50	10	10

Pitoisuus vesistössä

Oikarin työryhmä (1980) havaitsi hartsihappojen pitoisuuden vedessä vähenvän nopeasti etäisyyden tehtaaseen kasvaessa. Pimaari- ja isopimaarihappo vaikuttivat kestävämmiltä kuin abietiinihappo.

Akuuttimyrkyllisyys

Hartsihappojen myrkyllisyys on määritetty nuorelle kirjolohelle (Salmo

gairdneri) pH:ssa 7,0 ja nuorelle hopealohelle (*Oncorhynchus kisutch*) (Leach & Thakore 1976 ja 1977).

Taulukko 7.3.2. Hartsihappojen myrkyllisyys kaloille.

hartsihappo	96 h LC 50 mg/l	
	kirjolohi	hopealohi
abietiini-	0,7	0,41
pimaari-	0,8	0,32
isopimaari-	0,4	0,22

Mutageenisuus

Abietiini-, pimaari- ja isopimaarihappo eivät olleet mutageenisia Amesin Salmonella-testissä (Nestmann et al. 1979).

Bioakkumuloituminen

Sulfaattisellutehtaan jätevesien purkupaikan läheltä pyydettyjen ahventen (*Perca fluviatilis*) veriplasmassa ja sapessa oli huomattavan paljon pimaari-, isopimaari- ja abietiinihappoa (Oikari et al. 1980).

Taulukko 7.3.3. Hartsihappojen pitoisuus ($\mu\text{g/g}$ kuivapainoa) ahvenessa.

hartsihappo	plasma	sappi	vesi
	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/g}$	$\mu\text{g/l}$
pimaari-	22	6	2
isopimaari-	23	5	1
abietiini-	42	7	2

Hajoaminen

Mikro-organismit hajottivat pimaarihappoa nopeudella $10,5 \mu\text{g/mg}$ biomassaa/vrk (Müller et al. 1977).

8. R A S V A H A P O T

8.1 9,10-EPOKSISTEARIINIhapPO

Yksittäinen merkittävä toksisuuden aiheuttaja E-vaiheen jätevesissä oli monissa kanadalaisissa sellutehtaissa epoksisteariinihappo. Se muodostuu kloorausvaiheessa öljyhaposta syntyneen kloorihydroksisteariinihapon dehydrokloorauksella E-vaiheen aikana, jolloin saadaan epoksidia (Leach & Thakore 1975 ja 1977, Müller et al. 1977).

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

9,10-epoksisteariinihappo on pysymätön neutraaleissa olosuhteissa, mikä

saattaa vaikuttaa analyysituloksiin. Holmbom ja Lehtinen (1980) löysivät epoksisteariinihappoa vain mäntymassan valkaisu-jätevedestä ja sieltäkin suhteellisen pieniä pitoisuuksia. He epäilivätkin 9,10-epoksisteariinihapon hajonneen näytteiden varastoinnin ja/tai analysoinnin aikana. Leach ja Thakore ovat määrittäneet kanadalaisissa tehtaissa paljon suurempia pitoisuuksia.

Taulukko 8.1.1. 9,10-epoksisteariinihapon pitoisuus valkaisu-jätevesissä (1. Holmbom & Lehtinen 1980, 2. Leach & Thakore 1975).

sellu	vaihe	$\mu\text{g/l}$	g/ts	lähde
mänty	C/D	10	0,2	1.
"	E	150	2,0	1.
havupuu	E	1500-17000	30-180	2.

Akuuttimyrkyllisyys

Epoksisteariinihapon myrkyllisyys (96 h LC 50) nuorelle kirjolohelle pH:ssa 6,4 on 1,5 mg/l (Leach & Thakore 1975).

Mutageenisuus

Amesin Salmonella testissä 9,10-epoksisteariinihappo ei ole osoittautunut mutageeniseksi (Boyle et al. 1980, Kinäe et al. 1981b). Kun koeorganismina oli *Bacillus subtilis*, se oli mutageenisesti aktiivinen (Kinäe et al. 1981b).

8.2 9,10-DIKLOORISTEARIINIHAPPO

Diklooristeariinihappo saattaa muodostua kloorin reagoiessa öljyhapon kanssa (Müller et al. 1977). Sen pitoisuus kanadalaisissa sulfaattisellutehtaissa vaihteli analyysirajan alle jäävän ja 13000 $\mu\text{g/l}$ (50-190 g/ts) välillä E-vaiheen jätevedessä (Leach & Thakore 1975). Suomalaisen koivulinjan jätevedestä sitä löytyi vain 30 $\mu\text{g/l}$ (0,5 g/ts) (Holmbom & Lehtinen 1980).

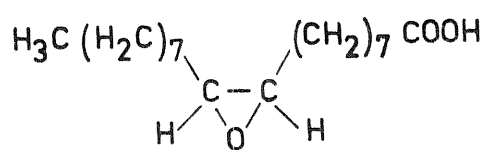
9,10-diklooristeariinihappo on vähemmän myrkyllinen kuin epoksisteariinihappo. Sen 96 h LC 50-arvo nuorelle kirjolohelle on 2,5 mg/l (Leach & Thakore 1975) eikä se ole mutageeninen (Boyle et al. 1980).

8.3 ÖLJYHAPPO

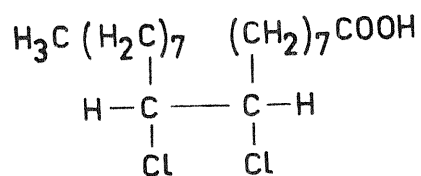
Öljyhappo on tyydyttymätön rasvahappo, mitä jää huomattavia määriä valkaisu-massaan keiton jälkeen. Se on mahdollisesti 9,10-epoksi- ja 9,10-diklooristeariinihapon lähtöaine. Holmbom ja Lehtinen (1980) löysivät öljyhappoa sulfaattisellutehtaan sekä mänty- että koivusellun valkaisu-E-vaiheen jätevedestä 100 $\mu\text{g/l}$ (2 g/ts).

8.4 TYYDYTTYNEET RASVAHAPOT

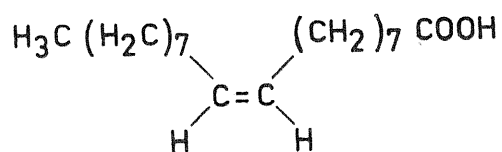
Valkaisu-jätevesissä on myös tyydyttyneitä rasvahappoja. Holmbom ja Lehti-



9,10-epoksisteariinihappo

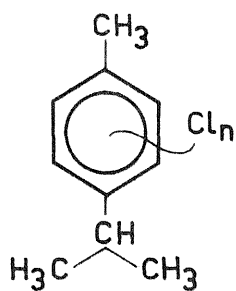


9,10-diklooristeariinihappo

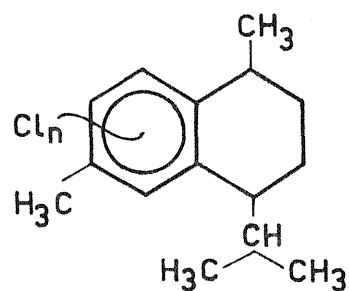


öljyhappo

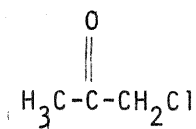
Kuva 8.1. Valkaisujätevesissä esiintyviä rasvahappoja.



kloori-p-symeeni



kloorikalameeni



monoklooriasetoni

Kuva 9.1. Valkaisujätevesissä esiintyviä neutraaliaineita.

nen (1980) ovat määrittäneet niiden kokonaispitoisuuksia valkaisu-jätevesissä (Taulukko 8.4.1.).

Taulukko 8.4.1. Tyydyttyneiden rasvahappojen pitoisuus valkaisu-jätevesissä.

sellu	vaihe	$\mu\text{g/l}$	g/ts
mänty	C/D	640	11
-"-	E	1200	16
koivu	C/D	330	8,5
-"-	E	860	15

Tyydyttyneiden rasvahappojen suolat eivät olleet myrkyllisiä hopealohelle (*Oncorhynchus kisutch*) edes konsentraatiossa 20 mg/l (Leach & Thakore 1973).

9. NEUTRAALIAINEET

Valkaisu-jätevesien neutraaliainefraktiosta on tehty muutamia tutkimuksia, joissa fraktiosta on löydetty varsin kirjava joukko erilaisia yhdisteitä. Yleisimmiksi ovat osoittautuneet p-symeeni ja sen kloorautumistuotteet (Björseth et al. 1977) sekä metanoli ja kloroformi (Ota et al. 1973).

Esimerkiksi Lindström ja Nordin (1978) löydysivät sulfaattisellutehtaan C-vaiheen jäteveden neutraalifraktiosta mm. erilaisia kloorautuneita tiofeeni- ja pyrooniyhdisteitä, joiden konsentraatioksi he arvelivat alle 0,1 g/tonni sellua. Björseth et al. (1979) tunnistivat sulfiittisellutehtaan valkaisu-jätevedestä kloorautuneita naftaleeneja ja dihydronaftaleeneja, joita ei ole löydetty muissa tutkimuksissa.

Vaikuttaa siltä, että sulfiittisellun valkaisu-jätevedessä on runsaasti enemmän neutraaliaineita kuin sulfaattisellun valkaisu-jätevedessä. Tämä on luonnollinen seuraus siitä, että sulfiittisellu sisältää enemmän uuteaineita ja muita helposti kloorautuvia orgaanisia yhdisteitä kuin sulfaattisellu (Björseth et al. 1979).

Haihtuvia neutraaliaineita valkaisu-jätevesissä on tutkittu hyvin vähän, luultavasti juuri haihtuvuudesta aiheutuvien vaikeuksien takia. Kuitenkin niiden pitoisuus vesistössä voi haihtumisen estyessä talvella nousta hyvinkin suureksi (vrt. Toivanen & Harjula 1981).

Kloorautuneiden neutraaliaineiden biologisia vaikutuksia tunnetaan tuskin lainkaan.

Seuraavassa käsitellään muutamia orgaanisia neutraaliaineita sekä epäorgaanista klooria.

9.1 SYMEENIT

Sulfiittisellutehtaan valkaisuvesien poolittomista yhdisteistä on tärkein p-symeeni (p-metyyli-isopropylibentseeni), joka esiintyy halogenoiduissa muodoissaan (Eklund et al. 1978). Myös sulfaattisellutehtaiden valkaisu-jätevesissä on symeenjä (Björseth et al. 1977).

Symeenit syntyvät luonnon terpeeneistä. Sulfiittikeiton aikana -pimeenin ja joidenkin monosyklisten terpeenien hapettuuessa päätuotteena tiedetään syntyvän p-symeeniä (Eklund et al. 1978). Björseth et al. (1979) arvelee p-symeenin muodostuvan diterpeenistä. Symeenien lipidiluonne vaikeuttaa niiden poistamista massasta ennen kloorivalkaisua. Niinpä halogenoituja symeenejä muodostuu substituutiorekatiolla C-vaiheessa (Eklund et al. 1978).

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Kloorattujen symeenien havaittiin sisältävän jopa 18 % orgaanisesti sidotusta kokonaiskloorista poolittomassa valkaisu-jätevesijakeessa (Björseth et al. 1979). Sulfaattisellutehtaan jätevedestä on löydetty p-symeeniä, mono-, di- sekä trikloori-p-symeeniä ja sulfiittisellutehtaalta edellisten lisäksi kloorisymeeni- -olia (Björseth et al. 1979, Kuokkanen & Paasivirta 1980, Eklund et al. 1978). Myös kloorautuneita hydroksisymeenejä on todettu sulfaattisellun valkaisu-jätevedessä (Lindström & Nordin 1978).

Ainoastaan Eklundin työryhmä on määrittänyt symeenien pitoisuuksia valkaisu-jätevesissä (Taulukko 9.1.1.).

Taulukko 9.1.1. Symeenin ja kloorisymeenien pitoisuuksia sulfaattisellutehtaan jätevesissä.

	C µg/l	E µg/l
p-symeeni	180	-
monokloori-p-symeeni	48	51
dikloori-p-symeeni	6,5	5,8

- ei määritetty

Mutageenisuus

Monokloori-p-symeeni ei osoittanut mutageenista aktiivisuutta, mutta dikloori-p-symeeni oli lievästi mutageeninen Amesin Salmonella testissä (Björseth et al. 1979).

9.2 KALAMENEENIT

Kalameneeniä ja kloorikalameneenin kahta isomeeriä on löydetty sulfiittisellutehtaan valkaisu-jätevedestä. Kalameneenin tai sen kloorautumistuotteiden ominaisuuksia ei tunneta (Eklund et al. 1978, Björseth et al. 1979).

9.3 KLOROFORMI

On luultavaa, että kloroformia (CHCl_3) syntyy ligniinin asetoryhmistä

tai mahdollisesti kloorin reagoiessa ligniinin hajoamistuotteiden, kuten asetaldehydin tai metyylietyyliketonin, kanssa (Ota et al. 1973).

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Harris työtovereineen määrittä kloroformin valkaisu-jätevesistä jo vuonna 1934. He löysivät sitä alkalivaiheesta. Das et al. (1969) puolestaan löysivät sitä mäntymassan valkaisu kloorausvaiheen jätevedestä.

Normaalissa havupuusellutehtaan C-vaiheen jätevedessä on kloroformia noin 1-5 mg/l, mikä vastaa 40-200 g/tonni sellua (Stockman et al. 1980, Ota et al. 1973).

Pitoisuus vesistöissä

Toivanen ja Harjula (1981) määrittivät kloroformipitoisuuksia Päijänteellä. Vaikka osa kloroformista on luultavasti peräisin kunnallisista jätevesistä, on suurin osa kuitenkin Äänekosken ja Jämsänkosken sellutehtaiden jätettä. Kloroformia suurimmat pitoisuudet havaittiin talvella ja hyvinkin kaukana tehtailta. Syynä ovat kylmä vesi ja jääpeite, jotka ehkäisevät kloroformin haihtumista. On huomattava, että sellutehtaiden yläpuolella ei tavattu kloroformia. Tulokset ovat taulukossa 9.3.1.

Taulukko 9.3.1. Kloroformin pitoisuus Päijänteellä $\mu\text{g/l}$. ND = ei havaittu.

Matilavirta	ND
Kapeenkoski	3-31
Haapakoski	2-13
Kärkistensalmi	ND-10
Kankarisvesi	ND
Jämsänjoki	12-70
Rapalanniemi	ND
Pulkkilanharju	ND

Karsinogeenisuus

Kloroformi on yksi niistä harvoista aineista, jotka eivät ole mutageenisia Amesin testin mukaan, mutta ovat karsinogeneenejä (Stockman et al. 1980).

9.4 HIILITETRAKLORIDI

Hiilitetrakloridi (CCl_4), jota Stockmanin työryhmä (1980) indentifioi havupuusellutehtaan C-vaiheen neutraalifraktiosta, on karsinogeeninen kuten kloroformi, mutta ei mutageeninen.

9.5 METANOLI

Ota et al. (1973) totesi metanolin (CH_3OH) kloorausvaiheen jäteveden yleisimmäksi haihtuvaksi neutraaliaineeksi. Sitä löytyi mäntymassan C-vaiheen vedestä 113 mg/l. Kanadalaisessa tutkimuksessa C-vaiheen jätevedessä oli

metanolia 5 kg/tonni sellua ja E-vaiheen vedessä 0,3 kg/tonni sellua (Landner 1976).

9.6 KLOORIASETONIT

Sulfaattisellutehtaan C-vaiheen jäteveden neutraaliainefraktiosta on indentifioitu mono-, di-, tri-, tetra- ja pentaklooriasetonia (Stockman et al. 1980, Holmbom 1980).

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Suomalaisesta sulfaattisellutehtaasta löytyi tetraklooriasetonia 3 mg/l havupuu-jakson C-vaiheen jätevedestä ja 0,61 mg/l lehtipuu-jakson C-vaiheesta (Holmbom & Lehtinen 1980).

Mutageenisuus

1,3-diklooriasetoni osoitti mutageenisuutta Amesin Salmonella testissä. Samassa testissä monoklooriasetoni ja 1,1,3,3-tetraklooriasetoni eivät olleet mutageenisia (Stockman et al. 1980). Muiden klooriasetonien mutageenisuudesta ei ole tietoa.

9.7 MUITA KLOORAUTUNEITA NEUTRAALI AINEITA

Ruotsalainen työryhmä (Stockman et al. 1980) indentifioi havupuusellutehtaan C-vaiheen jätevedestä seuraavia yhdisteitä, jotka osoittautuivat mutageenisiksi: monoklooriasetaldehydi, monoklooripropenaali sekä tri- ja tetrakloorietyleeni.

Samasta jätevedestä löytyneet triklooriasetaldehydi, etyyli-triklooriasetaatti ja tetrakloorisyklobutenoni eivät sensijaan olleet mutageenisia.

9.8 KLOORI

Wong et al. (1978) totesi, että korkea jäännöskloridipitoisuus on yhteydessä valkaisu-jäteveden myrkyllisyyteen. Jäännöskloridimäärän lisääntyessä myös myrkyllisyys lisääntyy.

Pitoisuus valkaisu-jätevedessä

Jäännöskloridipitoisuus kanadalaisissa sulfaattisellutehtaissa C-vaiheen jätevedessä vaihteli valkaisu-sarjan ja puulaadun mukaan 2-8-146 mg/l (Leach & Thakore 1975, Wong et al. 1978).

Akuuttimyrkyllisyys

Dandy (1969) ilmoitti Cl_2 :n 96 h LC 50-arvoksi vesiliuoksessa vain 10 µg/l (0,01 mg/l). Valitettavasti lähteestä ei selviä, millä lajilla testi on suoritettu. Seuraavassa kirjolohen ja moskiittokalan 96 h LC 50-arvot:

	mg/l	lähde
Salmo gairdneri	0,014-0,029	ref. Oikari et al. 1978
Gambusia affinis	0,5	Cohen et al. 1977

Subletaalimyrkyllisyys

Kirjolohella todettiin vesiplasman mineraalitasapainossa muutoksia ja trioosifosfaattidehydrogenaasientsyymin aktiivisuus muuttui, kun kloridin pitoisuus oli 1,7-3,9 mg/l ja koeaika 8-56 min (Zeitoun et al. 1977).

Cohen et al. (1977) havaitsi *Gambusia affinis* kloridikonsentraatiossa 0,5 mg/l kidusepiteelin vioittumisen seurauksena osmoottisia häiriöitä. 25 % merivesi ja 0,125 % NaCl-liuos alensivat toksisuutta.

K I R J A L L I S U U S L U E T T E L O

- ADELMAN, I.R., SMITH, L.L. & SIESENNOD, G.D. 1976: Acute toxicity of sodium chloride, pentachlorophenol, Guthion and hexavalent chromium to fathend minnows (*Pemphales promelas*) and goldfish (*Carassius auratus*). - J.Fish.Res. Bd. Can. 33(2): 203-208.
- AHLBORG, U.G. & THUNBERG, T.M. 1980: Chlorinated phenols: occurrence, toxicity, metabolism and environmental impact. - CRC Critical Reviews in Toxicology. - 35 pp.
- ANDER, P., ERIKSSON, K.-E., KOLÁR, M.-C., KRINTSTAD, K., RANNUG, U. & RAMEL, C. 1977: Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents. - Svensk papperstid. 80(14): 454-459.
- BJÖRSETH, A., CARLBERG, G.E. & MÖLLER, M. 1979: Determination of halogenated organic compounds and mutagenicity testing of spent bleach liquors. - Sci. Tot. Env. 11:197-211.
- BJÖRSETH, A., LUNDE, G. & GJØS, N. 1977: Analysis of organochlorine compounds in effluents from bleacheries by neutron activation analysis and gas chromatography/mass spectrometry. - Acta Chem. Scand. B 31(9): 797-801.
- BOYLE, V.J., LARDNER, C.A. & GRANKLE, W.E. 1980: Evaluation of pulping and bleaching by-products for their mutagenic potential. - Tappi 63(12): 59-62.
- BROWNLEE, B., FOX, M.E., STRACHAN, W.M.J. & JOSHI, S.R. 1977: Distribution of dehydroabietic acid in sediments adjacent to a kraft pulp and paper mill. - J. Fish. Res. Bd. Can. 34: 838-843.
- CARLBERG, G.E., GJØS, N., MØLLER, M., GUSTAVSEN, K.O. & TVETEN, G. 1980: Chemical characterization and mutagenicity testing of chlorinated trihydroxybenzenes identified in spent bleach liquors from a sulphite plant. - Sci. Tot. Environ. 15: 3-15.
- CASTRÉN, M., OIKARI, A. & HOLMBOM, B. 1980: Myrkkyjen fysikaalis-kemialliset ominaisuudet ja myrkyllisyys, bioakkumulaatio ja detoksikaatio. - Teoksessa: Puunjalostusteollisuus myrkkynuormittajana Suomessa (toim. M. Verta). Vesi- ja kalatalousmiehet ry.

- CHU, I., RITTER, L., MARINO, I.A., YAGMINAS, A.P. & VILLENEUVE, D.C.
1979: Toxicity studies on chlorinated guajacols in the rat.
- Bull. Environ. Contam. Toxicol. 22: 293-296.
- CHUNG, L.T.K., MEIER, H.P. & LEACH, J.M. 1979: Can pulp mill effluents toxicity be estimated from chemical analyses? - Tappi 62(12): 71-74.
- COHEN, G.M. 1977: The influence of cations on chlorine toxicity. - Bull. Environ. Contam. Toxicol. 18(2): 131-137.
- DANDY, J.W.T. 1967: Effects of chemical characteristics of the environment on the activity of an aquatic organism. - Ph. D. Thesis, U. of Toronto. (Ref. WONG et al. 1978).
- DAS, B.S., REID, S.G., BETTS, J.L. & PATRICK, K. 1969: Tetrachoro-o-benzoquinone as a component in bleached kraft chlorination effluent toxic to young salmon. - J. Fish. Res. Bd. Can. 26: 3055-3067.
- DAVIS, J.C. 1973: Sublethal effects of bleached kraft pulp mill effluents on respiration and circulation in sockeye salmon (*Onchorhynchus nerka*). - J. Fish. Res. Bd. Can. 30: 369-377.
- 1976: Progress in sublethal effect studies with kraft pulp-mill effluent and salmonids. - J. Fish. Res. Bd. Can. 33: 2031-2035.
- DAVIS, J.C. & HOOS, R.A.W. 1975: Use of sodium pentachlorophenate and dehydroabiatic acid as reference toxicants for salmonid bioassays. - J. Fish. Res. Bd. Can. 32: 411-416.
- DAVIS, J.C. & MASON, B.J. 1973: Bioassay procedures to evaluate acute toxicity of neutralized bleached kraft pulp mill effluent to pacific salmon. - J. Fish. Res. Bd. Can. 30: 1565-1573.
- DIETZ, F. & TRAUD, J. 1978: Geruchs- und Beschmacks-Schwellen-Konzentrationen von Phenolkörpern. - GWf Wasser/Abwasser 119: 318-325.
- EKLUND, G., JOSEFSSON, B. & BJÖRSETH, A. 1978: Determination of chlorinated and brominated lipophilic compounds in spent bleach liquors from a sulphite pulp mill. - J. Chromatogr. 150: 161-169.
- ELORANTA, V. 1976: Effects of different process wasters and main sewer effluent from pulp mills on the growth and production of *Ankistrodesmus falcatus* var. *acicularis* (Chlorophyta). - Biol. Res. Rep. Univ. Jyväskylä 2: 3-33.
- ENCKELL-SARKOLA, E., 1981: Industriutsläpp av organiska halogenföreningar i Finland. - Teoksessa: Organohalogener og akvatisk miljø. NORDFORSK 1981:1.
- ERIKSSON, K-E., KOLAR, M-C. & KRINGSTAD, K. 1979: Studies on the mutagenic properties of bleaching effluents. Part 2. - Svensk papperstid. 82(4): 95-104.
- ERNS, W. & WEBER, K. 1978: Chlorinated phenols in selected estuarine bottom fauna. - Chemosphere 11: 867-872.
- GIERER, J. 1970: The reactions of Lignin during pulping. - Svensk papperstidning 73(18): 571-596.

- GLICKMAN, A.H., STATHAM, C.H., WU, A. & LECH, J.J. 1977: Studies on the uptake, metabolism and disposition of pentachlorophenol and pentachloroanisole in rainbow trout. - *Tox. Appl. Pharmacol.* 41: 649-658.
- HAGMAN, N. 1936: Hartssyror och fiskdöd. - *Suomen paperi- ja puutavara-lehti* 15(1): 32-41.
- HAKULINEN, R., SALKINOJA-SALONEN, M. & SAXELIN, M-L. 1981: Purification of kraft bleach effluent by an anaerobic fluidized bed reactor and aerobic trickling filter at semitechnical scale. - *Tappi Environmental*.
- HARDELL, H-L. & de SOUSA, F. 1975: Karakterisering av blekeriavlutar. - *STFI meddelande B* 332.
- HARRIS, E.E., SHERRARD, E.C. & MITCHELL, R.L. 1934: Some chemical reactions of maple and spruce lignin. - *J. Am. Chem. Soc.* 56: 889-893.
- HATTULA, M.L., WASENIUS, V-M., REUMANEN, H. & ARSTILA, A.U. 1981: Acute toxicity of some chlorinated phenols, catechols and cresols to trout. - *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* (painossa).
- HOLMBOM, B. 1980: A procedure for analysis of toxic compounds in pulp and paper mill waste waters. - *Paperi ja Puu* 62(9): 523-531.
- HOLMBOM, B. & LEHTINEN, K-J. 1980: Acute toxicity to fish of kraft pulp mill waste waters. - *Paperi ja Puu* 62(11): 673-684.
- HOLMBOM, B., VOSS, R.H., MORTIMER, R.D. & WONG, A. 1981: Isolation and identification of an Ames-mutagenic compound present in kraft chlorination effluents. - *Tappi* 64(3): 172-174.
- HÖGLUND, C., ALLARD, A-S., NEILSON, A.H. & LANDNER, L. 1979: Is the mutagenic activity of bleach plant effluents persistent in the environment. - *Svensk papperstid.* 82(15): 447-449.
- IWAMA, G.K., GREER, G.L. & LARKIN, P.A. 1976: Changes in Some hematological characteristics of coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*) in response to acute exposure to dehydroabietic acid (DHAA) at different exercise levels. - *J. Fish. Res. Bd. Can.* 33: 285-289.
- IWAMA, G.K. & GREER, G.L. 1979: Toxicity of sodium pentachlorophenate to juvenile chinook salmon under conditions of high loading density and continuous-flow exposure. - *Bull. Environm. Contam. Toxicol.* 23: 711-716.
- JOSEFSSON, B. & BJÖRSETH, A. 1976: Analys av klorerade föreningar i blekeriavloppsvatten. - *Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten.* Nordforsk 1976:2.
- KAILA, K. & SAARIKOSKI, J. 1977: Toxicity of pentachlorophenol and 2,3,6-trichlorophenol to the crayfish (*Astacus fluviatilis* L.). - *Environ. Pollut.* 12: 119-123.
- KAISER, K.L.E. 1977: Organic contaminant residues in fishes from Nipigon Bay, Lake Superior. - *J. Fish. Res. Bd. Can.* 34: 850-855.

- KARLSSON, M., LINDSTRÖM, K., NORDIN, J., LANDNER, L. & SÖRENSEN 1977: STFI meddelande, Serie B nr. 437.
- KINAE, N., HASHIZUME, T., MAKITA, T., TOMITA, I., KIMURA, I. & KANAMORI, H. 1981a: Studies on the toxicity of pulp and paper mill effluents I. Mutagenity of the sediment samples derived from kraft paper mills. - Water Reseach 15: 17-24.
- 1981b. Studies on the toxicity of pulp and paper mill effluents II. Mutagenity of the extracts of the liver from spotted sea trout (*Nibea mitsukurii*). - Water Reseach 15: 25-30.
- KNUUTINEN, J., TARHANEN, J. & LAHTI, M. 1980: Analysis of chlorinated catechols by gas chromatography and mass spectrometry. - Kemia-Kemi 7(12): 763.
- KOBAYASHI, K. 1979: Metabolism of pentachlorophenol in fish. - Amer. Chem. Soc, Symp. Ser. 99: 131-143.
- KUOKKANEN, T. & PAASIVIRTA, J. 1980: Determination of chlorocymenes in spent bleach liquor from different bleaching stages of a sulphate plant. - Kemia-Kemi 7 (12): 763.
- LANDNER, L. 1976: Svårnedbrytbara, toxiska ämnen från pappers- och cellulosaindustrin. - Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten. Nordforsk 1976:2.
- LANDNER, L., LINDSTRÖM, K., KARLSSON, M., NORDIN, J. & SÖRENSEN, L. 1977: Bioaccumulation in fish of chlorinated phenols from kraft pulp mill bleachery effluents. - Bull. Env. Contam. Toxic. 18(6): 663-673.
- LEACH, J.M. & THAKORE, A.N. 1973: Identification of the constituents of kraft pulping effluent that are toxic to juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). - J. Fish. Res. Bd. Can. 30: 479-484.
- 1975: Isolation and identification of constituents toxic to juvenile rainbow trout (*Salmo gairdneri*) in caustic extraction effluents from kraft pulpmill bleach plants. - J. Fish. Res. Bd. Can. 32: 1249-1257.
- 1976: Toxic constituents in mechanical pulping effluents. - Tappi 59(2): 129-132.
- 1977: Compounds toxic to fish in pulp mill waste streams. - Prog. Wat. Tech. 9: 787-798.
- LEE, E.G.-H., MÜLLER, J.C., WALDEN, C.C. & STICH, H. 1981: Mutagenic properties of pulp mill effluents. - Pulp & Paer Can. 82(5): 69-77.
- LINDÉN, O. 1980: Undersökning av sediment, bottenfauna och fisk samt fördelningen av klorfenolföreningar i Gävle fjärdar. - IVL B-583.
- LINDSTRÖM, K. & NORDIN, J. 1976: Gas chromatography - mass spectrometry of chlorophenols in spent bleavh liquors. - J. Chromatogr. 128: 13-26.

- LINDSTRÖM, K. & NORDIN, J. 1978: Identification of some neutral chlorinated organic compounds in spent bleach liquors. - Svensk papperstidn. 81(2): 55.
- McLEAY, D.J. & BROWN, D.A. 1979: Stress and chronic effects of untreated and treated bleached kraft pulpmill effluent on the biochemistry and stamina of juvenile coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). - J. Fish. Res. Bd. Can. 36: 1049-1059.
- McLEAY, D.J., WALDEN, C.C. & MUNRO, J.R. 1979: Effect of pH on toxicity of kraft pulp and paper mill effluent to salmonid fish in fresh and seawater. - Water Research 13: 249-254.
- MIYAZAKI, T., KANEKO, S., HORII, S. & YAMAGISHI, T. 1981: Identification of polyhalogenated anisoles and phenols in oysters collected from Tokyo Bay. - Bull. Environm. Toxicol. 26: 577-584.
- MÜLLER, J.C. & WALDEN, C.C. 1976: Detoxification of bleached kraft mill effluents. - Journal WPCF 48(3): 502-510.
- MÜLLER, J.C., LEACH, J.M. & WALDEN, C.C. 1977: Detoxification of bleach kraft mill effluents - a manageable problem. - Tappi 60(9): 135-137.
- MURTHY, N.B.K., KAUFMAN, D.D. & FRIES, G.F. 1979: Degradation of pentachlorophenol (PCP) in aerobic and anaerobic soil. - J. Environ. Sci. Health B14(1): 1-14.
- MÄENPÄÄ, R., HYNINEN, P. & TIKKA, J. 1968: On the occurrence of abietic and pimaric acid type resin acids in the effluents of sulphite and sulphate pulp mills. - Paperi ja Puu 50(4a): 143-150.
- NAZAR, M.A. & RAPSON, W.H. 1980: Elimination of the mutagenicity of bleach plant effluents. - Pulp & Paper Can. 81(8): 75-82.
- NESTMAN, E.R., LEE, E.G-H., MÜLLER, J.C. & DOUGLAS, G.R. 1979: Mutagenicity of resin acids identified in pulp and paper mill effluents using the *Salmonella*/mammalian-microsome assay. - Environm. Mutagen. 1(4): 361-369.
- OIKARI, A., HOLMBOM, B., ÅNÄS, E. & BISTER, H. 1980: Distribution in a recipient lake and bioaccumulation in fish of resin acids from kraft pulp mill waste waters. - Paperi ja Puu 62(4a): 193-202.
- OIKARI, A., SOIVIO, A., VUORINEN, M., VUORINEN, P. & NYHOLM, K. 1978: Metsäteollisuuden jätevesistä ja jätevesikomponenteista sekä niiden vaikutuksista kaloihin. - PuPro. 68 pp. Helsinki.
- OTA, M., DURST, W.B. & DENCE, C.W. 1973: Low molecular weight compounds in spent chlorination liquor. - Tappi 56(6): 139-143.
- OWEN, J.W. & ROSSO, S.W. 1981: Effects of sublethal concentrations of pentachlorophenol on the liver of bluegill sunfish, *Lepomis macrochirus*. - Bull. Environm. Contam. Toxicol. 26: 594-600.
- PAASIVIRTA, J., SÄRKKÄ, J., LESKIJÄRVI, T. & ROOS, A. 1980: Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains. - Chemosphere 9: 441-456.
- PAASIVIRTA, J. 1981: Organohalogener og akvatisk miljø, NORDFORSK Publikation 1981:1, Helsinki 1981, 187-195.

- PAASIVIRTA, J., HATTULA, M.L., SÄRKKÄ, J., JANATUINEN, J., PITKÄNEN, M. & KURKIRINNE, T. 1976: On the analysis and appearance of the organic chlorine compounds in the lake Päijänne ecosystem. - Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten. Nordforsk 1976:2.
- PHIPPS, G.L., HOLCOMBE, G.W. & FIANDT, J.T. 1981: Acute toxicity of phenol and substituted phenols to the fathead minnow. - Bull. Environm. Contam. Toxicol. 26: 585-593.
- PRUITT, G.W., GRANTHAM, B.J. & PIERCE, R.H. 1977: Accumulation and elimination of pentachlorophenol by the bluegill, *Lepomis macrochirus*. - Trans. Am. Fish. Soc. 106(5): 462-465.
- RAINVILLE, R.P., COPELAND, B.J. & MCKEAN, W.T. 1975: Toxicity of kraft mill wasters to an estuarine phytoplankter. - Journal WPCF 47(3): 487-503.
- RAPSON, W.H., NAZAR, M.A. & BUTSKY, V.V. 1980: Mutagenity produced by aqueous chlorination of organic compounds. - Bull. Environm. Contam. Toxicol. 24: 590-596.
- RENNERFELT, J. 1976: Översikt över processer, källor och utsläpp av organiska svårnedbrytbara ämnen inom cellulosaindustrin. - Teoksessa: Organiska miljögifter i vatten. Nordforsk 1976:2.
- RENNERFELT, J., SVANBERG, O., BENGTSSON, B-E. & SUNDSTRÖM, G. 1980: Chlorinated guaiacols and catechols bioaccumulation potential in bleaks (*Alburnus alburnus*) and reproductive and toxic effects on the harpacticoid *Nitocra spinipes* (Crustacea). - Chemosphere 9: 143-150.
- ROGERS, I.H. 1973: Isolation and chemical identification of toxic compound of kraft mill wasters. - Pulp & Paper Can. 74(9): 111-116.
- 1976: Chlorinated guaiacols in bleachery wasters: Comments on a paper by Leach and Thakore. - J. Fish. Res. Bd. Can. 33: 1858-1860.
- ROTT, B., NITS, S. & KORTE, F. 1979: Microbial decomposition of sodium pentachlorophenolate. - J. Agric. Food. Chem. 27(2): 306-310.
- RÄSÄNEN, L., HATTULA, M.L. & ARSTILA, A.U. 1977: The mutagenity of MCPA and its soil metabolites, chlorinated phenols, catechols and some widely used slimicides in Finland. - Bull. Environm. Contam. Toxicol. 18(5): 565-571.
- SALKINOJA-Salonen, M., SAXELIN, M-L., PERE, J., JAAKKOLA, T., SAARIKOSKI, J., HAKULINEN, R. & KOISTINEN, O. 1980: Analysis of toxicity and biodegradability of organochlorine compounds released into environment in bleaching effluents of kraft pulping. - Esitelmä toisessa Pohjois-Amerikan kemian kongressissa Las Vegasissa Nevadassa elokuussa 1980.
- SANDERMAN, W. 1974: Polychlorierte aromatische Verbindungen als Umweltgifte. - Naturwissenschaften 61: 207-213.
- SEPPOVAARA, O. 1973: The toxicity of the sulphate pulp bleaching effluents. - Paperi ja Puu 55(10): 713-720.

- SEPPOVAARA, O. & HATTULA, T. 1977: The accumulation of chlorinated constituents from pre-bleaching effluents in a food chain in water. - Paperi ja Puu 59(8): 489-494.
- SIMPURA, E. 1978a: Selluloosan valkaisu-jätevesien biosideista. - Pro gradu - tutkielma, Jyväskylän Yliopisto, Kemian laitos.
- SIMPURA, E. 1978b: Tutkimus selluloosan kloorivalkaisjäämien kulkeutumisesta vesistöön ja niitten bioakkumuloitumisesta. - Maj ja Tor Nesslingin säätiö.
- SONIASSY, R.N., MÜLLER, J.C. & WALDEN, C. 1977: The effects of BKME color and toxic constituents on algal growth. - Pulp & Paper Can. 78(8): 55-60.
- STOCKMAN, L., STRÖMBERG, L. & de SOUSA, F. 1980: Mutagenic properties of bleach plant effluents: present state of knowledge. - Cellulose Chem. Technol. 14: 517-526.
- STONER, A.W. & LIVINGSTON, R.J. 1978: Respiration, growth and food conversion efficiency of pinfish (*Lagodon rhomboides*) exposed to sublethal concentrations of bleached kraft mill effluent. - Environ. Pollut. 17: 207-217.
- TOIVANEN, E. & HARJULA, H. 1981: Förekomst av trihalometaner och klorerade fenoler i Päijänne. - Esitelmä Sitran kokouksessa kesäkuussa 1981.
- WALDEN, C.C. & HOWARD, T.E. 1981: Toxicity of pulp and paper mill effluents - a review. - Pulp & Paper Can. 82(4): 115-124.
- WEBB, P.W. & BRETT, J.R. 1973: Effects of sublethal concentrations of sodium pentachlorophenate on growth rate, food conversion efficiency, and swimming performance in underyearling sockeye salmon (*Oncorhynchus nerka*). - J. Fish. Res. Bd. Can. 30: 499-507.
- VIKTOR, T., TÄRNHOLM, A., SÖRENSEN, L. & LANDNER, L. 1980: Blekeri-avloppsvattens inverkan på fortplantning och tidig yngelutveckling hos fisk. - NL B-582.
- WONG, A., le BOURHIS, M., WOSTRADOWSKI, R. & PRAHACS, S. 1978: Toxicity, BOD and color of effluents from novel bleaching processes. - Pulp & Paper Can. 79(7): 41-46.
- World Health Organization 1979: Toxicological appraisal of halogenated aromatic compounds following groundwater pollution. - Report on a WHO working group. Copenhagen.
- VOSS, R.H., WEARING, J.T., MORTIMER, R.D., KOVACS, T. & WONG, A. 1980: Chlorinated organics in kraft bleachery effluents. - Paperi ja Puu 62(12): 809-814.
- VOSS, R.H., WEARING, J.T. & WONG, A. 1981a: Effect of softwood chlorination conditions on the formation of toxic chlorinated compounds. - Pulp & Paper Can. 82(2): 97-105.
- 1981b: Effect of hardwood chlorination conditions on the formation of toxic chlorinated compounds. - Tappi (64(3): 167-170.

